Münster.1933.№8 Phil. Diss.

Chemie

Absorptionsmessungen bei Ferri- und Ferrosalzen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde der Hohen Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster i. Westf.

vorgelegt von

Heinrich Dieckmann

aus Münster i. Westf.

Gedruckt in der Rocholschen Buchdruckerei W. Jahn, Soest
1933

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 31. 7. 1930.
Dekan: Herr Prof. Dr. Wätjen.
Referent: Herr Prof. Dr. Ley.

Meinen Eltern

Disposition.

Seite

A. Einleitung 5

B. Eigene Untersuchungen an Ferri- und Ferrosalzen . 8

1. Ferriperchlorat: 8

a) in Wasser 9

b) Einfluß des Säurezusatzes 13

2. Ferrisulfat in Wasser 16

3. Ferrinitrat in Wasser 18

4. Ferrichlorid: 18

a) in wässriger Lösung 18

b) Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes . . . 21

c) bei Gegenwart von Säure 22

d) in Methylalkohol 23

e) in konzentrierten Lösungen 23

5. Hydrolysierte Lösungen von Ferrichlorid und Ferriperchlorat: 27

I. Hydrolysierte Lösungen 28

II. Ferrihydroxydsole 30

6. Hydrolyse des Ferrichlorids 33

7. Diskussion der Resultate 35

8. Einfache und komplexe Ferrosalze 38

a) Ferrosulfat 38

b) Kaliumferrocyanid 40

9. Leitfähigkeitsmessungen 43

Methodischer Teil:

1. Lösungsmittel 45

2. Präparate 45

3. Methodik der Messungen:

a) im Ultra-Violett 48

b) im Sichtbaren 49

c) Leitfähigkeitsmessungen 49

C. Zusammenfassung 51

A. Einleitung.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Messung der Lichtabsorption von Salzen des drei- und zweiwertigen Eisens, insbesondere mit der Aufgabe, die Absorption des Ferri-Ions in wässriger Lösung festzustellen.

Über den Zustand der wässrigen Lösungen der Ferrisalze — das am genauesten untersuchte Salz ist das Chlorid — ist man bekanntlich noch längst nicht vollständig unterrichtet, wie die sehr ausgedehnte Literatur über die Ferrisalze deutlich erkennen läßt. Die Komplikationen werden durch mehrere Ursachen bedingt:

1. Durch die Dreiwertigkeit des Kations; dadurch werden im Sinne der Koordinationslehre eine große Zahl von Komplexen in der Lösung, selbst einfach gebauter Ferrisalze, möglich.

2. Durch die in verdünnten Lösungen der Ferrisalze auftretende Hydrolyse und die damit verbundenen, eigenartigen Reaktionen, über die man trotz vieler Arbeiten bis jetzt noch nicht zu einem abschließenden Urteil gekommen ist.

Es mögen zunächst die wichtigsten Arbeiten über die optischen Verhältnisse der Ferri- und Ferrosalze kurz dargelegt werden.

Die Absorption der wässrigen und der wässrigsalzsauren Lösung des Ferrichlorides haben Byk und Jaffe[1]) im Ultra-Violett untersucht. Sie fanden das Beer'sche Gesetz nicht bestätigt. Auf diese Verhältnisse in der Absorption haben gleichfalls H. C. Jones u. A. Anderson[2]) aufmerksam gemacht. Anderson[3]) wies ferner darauf hin, daß beim Verdünnen von $Eisen^{III}$-chloridlösungen zuerst eine Absorptionsverminderung und dann langsam eine Absorptionsverstärkung eintritt. Letztere schreibt er dem sich in wässriger Lösung bildenden Kolloid zu.

In den mit Salzsäure versetzten Lösungen tritt eine Vergrößerung der Absorption ein, die Kurven rücken in Richtung der

[1]) Zt. f. phys. Chem. 68, 336 (1910).
[2]) Amer. Ch. J. 41, 203 (1909).
[3]) Proc. Roy. Soc. Edin. (1912—13) Vol. XXXIII, 41.

langen Wellen vor. Diese Lösungen gehorchen dem Beer'schen Gesetz wesentlich besser als die wässrigen Lösungen von Ferrichlorid.

Im Gebiete des sichtbaren Spektrums ist das Eisen^{III}-chlorid verschiedentlich untersucht worden. Van L. Bohnson und A. Robertson[4]) studierten die Absorption einer wässrigen Ferrichloridlösung. Das Spektrum wies keine einzelnen Bänder auf.

Beachtenswert ist weiter eine Arbeit von W. J. Russel u. W. J. Ortman[5]), die eine wässrige Lösung von Ferrichlorid mit gasförmiger Salzsäure sättigten und im Sichtbaren untersuchten. Es traten mehrere, teils schmale Bänder im Rot und Grün auf, die merkwürdigerweise mit den Banden einer salzsauren Lösung von Kobaltchlorür übereinstimmen; das trifft besonders für eine ätherische Lösung des Ferrichlorids in Salzsäure zu.

Wässrige Lösungen von Ferrichlorid hat ebenfalls J. A. Houstoun[6]) spektralphotometrisch untersucht. Quantitative Messungen an Ferrisalzen führte er im Ultra-Violett nicht aus[7]), sondern beschränkte sich auf Messungen im Sichtbaren und Infra-Rot.

Eine ältere Arbeit von Hiebendaal[8]), der alkoholische Lösungen untersuchte, ist nach Garret[9]) in verschiedenen Punkten zu korrigieren, so daß auf die Arbeit nicht weiter Bezug zu nehmen ist.

Mehrere Arbeiten beschäftigen sich mit den hydrolysierten Lösungen von Ferrichlorid. Ewan[10]) zeigte, daß das Absorptionsspektrum von Eisenhydroxyd im Sichtbaren, welches durch Dialyse erhalten wurde, nicht mit dem des Hydroxyds, das sich in verdünnten Ferrichloridlösungen bildet, identisch ist. Zur Deutung dieses Phänomens ordnet er dem dialysierten Präparat größere Molekülgruppen als dem letzteren zu. Er fand ferner, daß, im sichtbaren Gebiet, hydrolysierte Ferrichloridlösungen mehrere hundertmal stärker absorbieren als nicht hydrolysierte.

---

[4]) Journ. Am. Soc. 45 (1923) 2494.
[5]) Chem. News. 59, 93, 94 (1889).
[6]) Proc. Roy. Soc. Edin. Vol. XXXIII, 36 (1912—13).
[7]) Proc. Roy. Soc. Edin. Vol. XXXIII, 37 (1912—13).
[8]) Acad. Proefschrift (1873) Onderzoek over eenige absorbiespektra.
[9]) Journ. Chem. Soc. 103 (1) 1442 (1913).
[10]) Proc. Roy. Soc. 286 (1894); Proc. Roy. Soc. Edin. Vol. XXXIII, 35 (1912—13).

In gleicher Richtung bewegen sich die Untersuchungen von B. E. Moore[11]). Zwischen dem durch Dialyse hergestellten und dem gleichkonzentrierten Hydrolysenprodukt einer Ferrichloridlösung findet er spektralphotometrisch einen beträchtlichen qualitativen wie auch quantitativen Unterschied in den Absorptionskurven. Auf die von Moore[12]) gegebene Deutung seiner Befunde soll hier nicht näher eingegangen werden. Im allgemeinen stimmen die aus den optischen Befunden gezogenen Schlüsse mit denen überein, die Goodwin[13]) auf Grund elektrischer Messungen, z. B. aus Leitfähigkeitsmessungen gezogen hat.

Nach O. Scarpa[14]) soll das Beer'sche Gesetz auch für diese hydrolysierten Lösungen nicht erfüllt sein.

Wenig zahlreich sind die absorptiometrischen Messungen an anderen Salzen. Byk und Jaffe[15]) haben qualitativ das Ferrinitrat, Sulfat und Ferriammoniumsulfat gemessen. Das Beer'sche Gesetz gilt nicht. Zusatz der entsprechenden Säuren verschiebt die Absorptionsgrenze nach kürzeren Wellen.

Von Ferrosalzen ist das Sulfat und Chlorid von Byk u. Jaffe[16]) qualitativ, von Houstoun[17]) quantitativ untersucht. Ein komplexes Ferrosalz, das Kaliumferrocyanid, ist von Cambi[18]) quantitativ gemessen worden. Die von ihm gefundene Kurve weist eine besonders einfache[19]) Form auf.

---

[11]) Phys. Review 12, 151 (1901); 13, 246—249 (1901); Zt. phys. Chem. 41, 380 (1902).
[12]) l. c.
[13]) Zt. phys. Chem. 21, 1 (1896).
[14]) Zt. Ch. Ind. Koll. 2 (1907) (1908) Suppl. Hft. 2, S. 50.
[15]) Zt. phys. Ch. 68, 334 (1910).
[16]) Zt. f. phys. Ch. 68, 340, 355 (1910).
[17]) Proc. Roy. Soc. Edinb. Vol. XXXIII, 38 (1912—13).
[18]) Atti R. Acad. Lincei (Roma) Rend. [6]5, 636—641.
[19]) Ch. Zentralbl. (1927) II 1330.

B. Eigene Untersuchungen.

1. Ferriperchlorat $Fe(ClO_4)_3 . 6H_2O$.

Das aus Ferrihydroxyd und Überchlorsäure dargestellte Ferriperchlorat ist von schwach violetter Farbe. Seine Zusammensetzung ist $Fe(ClO_4)_3 + 6\,H_2O$.[20]) Es ist stark hygroskopisch wie die meisten Ferrisalze starker Säuren, wie z. B. das Ferrinitrat. Schwierigkeiten bereitete die Gewinnung eines säurefreien Präparates, da wegen der stets in wässrigen Lösungen eintretenden Hydrolyse ein Überschuß von Überchlorsäure in der Lösung erforderlich war. Einigermaßen säurefrei erhält man es durch häufiges Umkristallisieren und nachfolgendes Abpressen auf Tontellern.

Die Farbe der wässrigen Lösungen entspricht ungefähr der der Ferrichlorid- und Ferrinitratlösungen. Sie sind in der Kälte bei einer Konzentration von $c = 1{,}0$ mol. braun bis braunrot. Beim Erwärmen vertieft sich die Farbe, geht jedoch bei Abkühlung wieder auf den ursprünglichen Farbton zurück. Verdünnt man die molare Lösung auf $c = 0{,}1$ und $c = 0{,}01$, so hellt sich die Farbe auf und geht über orange-gelb in ein sehr helles Gelb über. Bei noch geringeren Konzentrationen ($c = 0{,}001$) erhält man zuerst farblose Lösungen, die sich je nach Konzentration und Temperatur gelb bis orange färben und zwar sind die Intensitäten der Färbung dieser verdünntesten Lösungen größer als die der Lösungen der Konzentration $c = 0{,}01$.

Um aus den Absorptionskurven Rückschlüsse auf die Konstitution der Lösungen machen zu können, war es von Interesse, die Ionenabsorptionskurve des Ferri-Ions festzulegen. Zu ihrer Festlegung bedarf es jedoch eines Salzes, welches völlig dissoziiert. In verdünnten Lösungen setzt sich die Gesamtabsorption

---

[20]) R. F. Weinland u. Fr. Ensgraber, Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 84, 367 (1914).

eines Salzes bekanntlich annähernd aus der Summe der Absorptionen des Kations und des Anions zusammen. Daher muß man ein Anion wählen, welches selbst geringe Eigenabsorption besitzt und in der Lösung möglichst wenig Störungseffekte[21]), etwa durch Komplexbildung, hervorruft. Diesen Anforderungen genügen die Perchlorate. Die Eigenabsorption des ClO_4-Ions liegt unterhalb 1900 Å. E.[22]). Die Eigenabsorption des Perchlorations konnte ich daher bei meinen Messungen vernachlässigen, da sie nur bis zu diesem Gebiete gehen.

Nach K. Fajans[23]) gehört dieses Ion zu den wenig deformierbaren Ionen, was auch mit Dispersionsmessungen Heydweiller's im Einklang ist[24]).

Aus diesen Gründen wählte ich zur Bestimmung der Ionenabsorption des Ferri-Ions das Ferriperchlorat. Wegen der starken Hydrolyse der Perchloratlösungen traten hier allerdings anormale Verhältnisse auf, die zunächst dargelegt werden sollen.

a) Untersuchungen an wässrigen Lösungen.

Das Ferriperchlorat wurde eingehend quantitativ in wässriger Lösung im Ultra-Violett und im Sichtbaren untersucht. Als Ausgangs- oder Stammlösung diente mir eine Ferriperchlorat-Lösung von der Konzentration $c = 0{,}8578$ mol., die einen Säureüberschuß von 1,1% aufwies und sich als nicht merklich veränderlich erwies. Aus dieser Lösung wurden die verdünnteren Lösungen hergestellt, und es wurde darauf geachtet, daß diese unmittelbar nach erfolgter Verdünnung gemessen wurden — dieses gilt für alle untersuchten Ferrisalze — um sicher zu sein, daß man in diesen Lösungen mit keiner nennenswerten zeitlichen Hydrolyse[25]) zu rechnen hatte. Würde man nicht so verfahren, so hätte man stets mit der Anwesenheit von unbekannten Mengen kolloider Produkte in der zu untersuchenden Lösung zu rechnen. Da letztere aber erheblich stärker absorbieren[26]) als das Ferriperchlorat, ließ sich die Auffindung der Ionenkurve in wässrigen Lösungen nicht erwarten, da sich beide Spektren überlagern werden.

---

[21]) H. Ley, Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 173, 291 (1928).

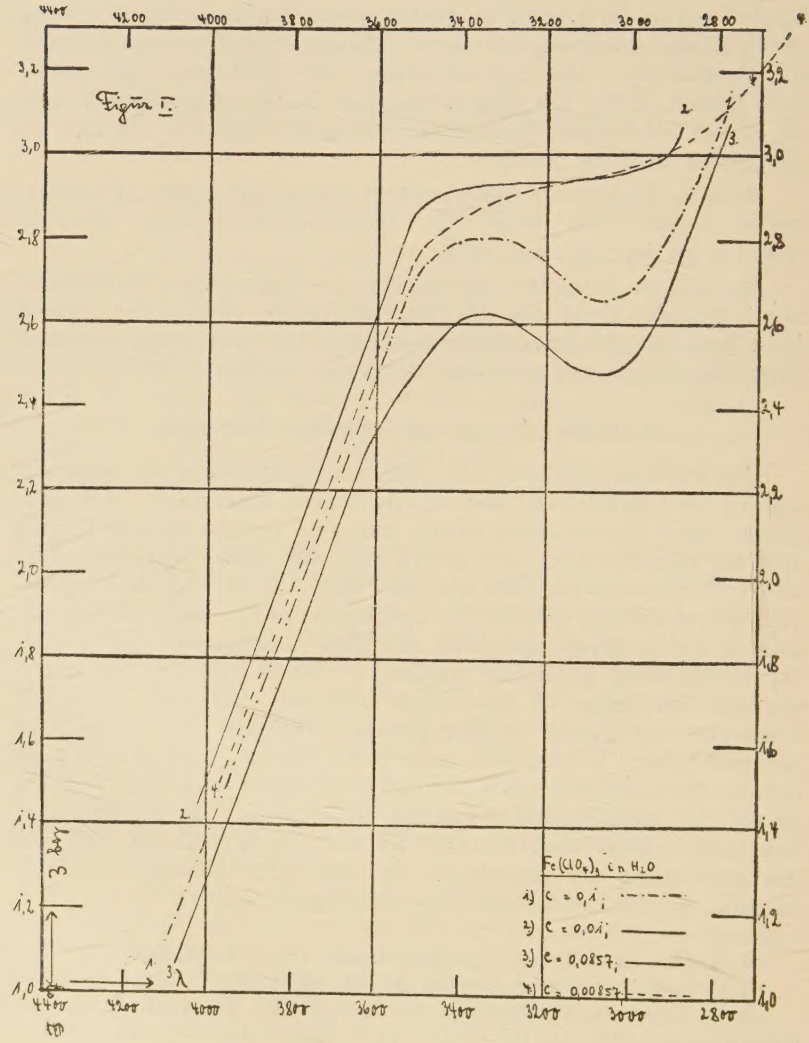
[22]) H. Ley, Handbch. d. Physik, Bd. 21, 60 (1929).

[23]) K. Fajans u. G. Joos, Zt. f. phys. Ch. 23, 1 (1924); K. Fajans, Naturwissenschaften 11, 165 (1923); Zt. f. Elektrochem. 29, 495 (1923).

[24]) H. Heydweiller, Phys. Zt. 26, 526 (1925).

[25]) Siehe auch hydrolysierte Lösungen, S. 27.

[26]) Wie [25]).


Figur I.
4400
4200
4000
3800
3600
3400
3200
3000
2800
3,2
3,0
2,8
2,6
2,4
2,2
2,0
1,8
1,6
1,4
1,2
1,0
3 bar
λ
Fe(ClO4)3 in H2O
1) c = 0,1;
2) c = 0,01;
3) c = 0,0857;
4) c = 0,00857;

Die Photometrierung der wässrigen Lösung des Ferriperchlorats im Ultra-Violett ergab folgendes:

1. Das B e e r'sche Gesetz stimmt nicht.
2. Durch Verdünnung verschiebt sich die Absorption zu längeren Wellen.
3. Ferriperchlorat liefert in wässriger Lösung ein Band.

Zur Prüfung des B e e r'schen Gesetzes, nach dem die Schichtdicken gleich absorbierender Lösungen ihren Konzentrationen umgekehrt proportional sind, verwandte ich das 1,1% Säure im Überschuß enthaltende Präparat, welches auf das 10- bezw. 100-fache verdünnt wurde.

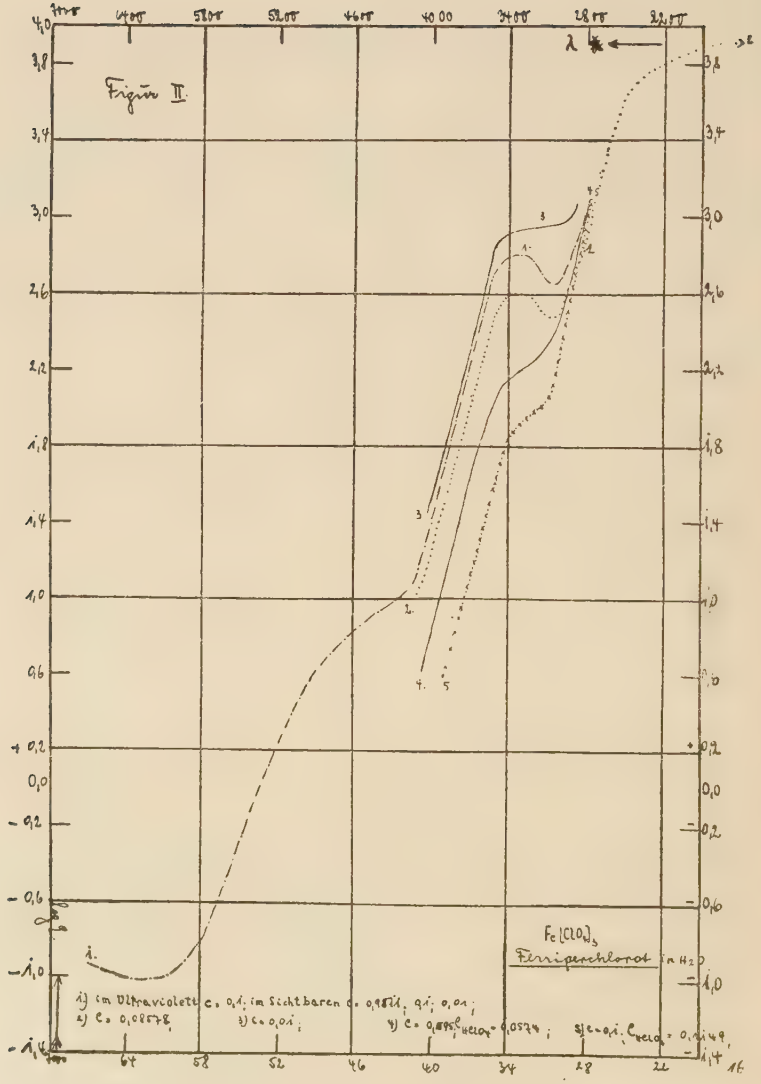
Folgende Tabelle gibt einen Teil der erlangten Resultate wieder (siehe auch Figur I, Kurve 3 u. 4); c bedeutet stets Mole pro Liter.

Tabelle 1.

	d	log ε	λ	
c = 0,0857	0,5 cm	1,23	4022	I.
		1,29	3998	
c = 0.00857	5 cm	1,23	4077	Ia.
		1,29	4046	
c = 0,0857	0,1 cm	1,99	3750	II.
		2,07	3709	
c = 0,00857	1 cm	1,99	3807	IIa.
		2,07	3776	

Unter der Annahme der Gültigkeit des B e e r'schen Gesetzes für wässrige Lösungen von Ferriperchlorat im Ultra-Violett müßten die mit I und Ia, II und IIa bezeichneten λ-werte wenigstens innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmen. Da dieses nicht zutrifft, muß man aus der Ungültigkeit des B e e r'schen Gesetzes folgern, daß irgendwelche Veränderungen im Molekularzustand der Verbindung beim Verdünnen eingetreten sind.

Figur I, Kurve 1 stellt die Absorptionskurve des Ferriperchlorates von der Konzentration c = 0,1 mol in wässriger Lösung dar. Das verwandte Präparat enthielt 0,5% Säure im Überschuß.


Figur II.
λ
Fe[ClO4]3
Ferriperchlorat in H2O
1) im Ultraviolett c = 0,1; im Sichtbaren c = 0,9811; 0,1; 0,01;
2) c = 0,08578;
3) c = 0,01;
4) c = 0,1595; cHClO4 = 0,0574;
5) c = 0,1; cHClO4 = 0,1149;

Deutlich hebt sich ein Band, dessen Maximum bei $\lambda = 3350$ Å. E. liegt, heraus. Kurve 3, Figur I, die einer Lösung von annähernd gleicher Konzentration $c = 0{,}08578$ entspricht und 1,1% Säure im Überschuß aufweist, zeigt ebenfalls ein Band im angedeuteten Gebiete. Daß letztere Kurve ca. 50 Å. E. durchlässiger ist als die der Konzentration $c = 0{,}1$, scheint in dem etwas größeren Säuregehalt begründet zu sein. Verdünnung beider Konzentrationen auf das 10fache ($c = 0{,}01$ und $c = 0{,}00857$) (Fig. I, Kurven 2 und 4) lieferte ebenfalls ein, wenn auch sehr verflachtes Band.

Um festzustellen, ob vielleicht im Gebiete kurzer Wellen noch ein Band auftrat, wurden Messungen mit Hilfe des Vakuumspektrographen vorgenommen. Es zeigte sich, daß das Präparat bei einer Schichtdicke von 16 μ vollkommen durchlässig war, so daß oberhalb von $\log \varepsilon = 3{,}82$ keine weiteren Punkte festgelegt werden konnten (Fig. II, Kurve 2).

Im Gebiete des sichtbaren Spektrums habe ich die Konzentrationen $c = 0{,}9511$; $c = 0{,}1$ und $c = 0{,}01$ untersucht. Unter der schon erwähnten Bedingung — sofortige Messung der Lösung nach erfolgter Verdünnung — ergibt sich die Tatsache, daß das B e e r'sche Gesetz für wässrige Lösungen von Ferriperchlorat gültig ist. Figur II, Kurve 1 gibt uns den Verlauf der Absorption; sie zeigt einen regelmäßigen Verlauf. Im Gebiete von $\lambda = 5800$ bis 6700 Å. E. findet sich ein Minimum in der Kurve.

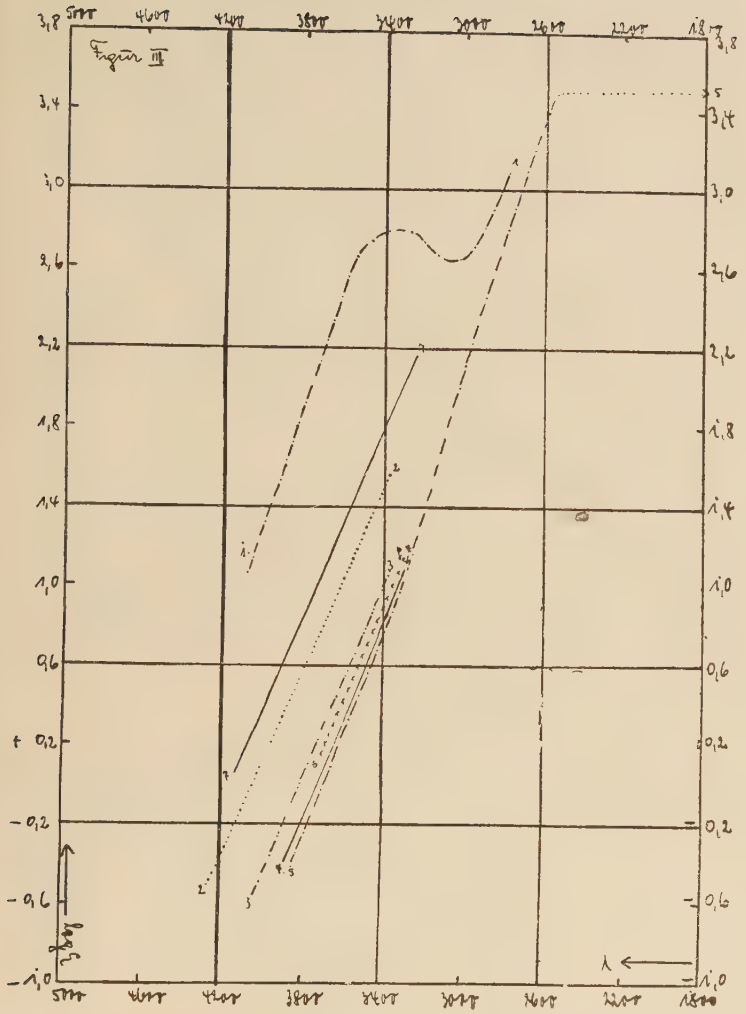
b) Einfluß des Säurezusatzes.

Durch Säurezusatz zu den Lösungen des Ferriperchlorates erfolgt eine Abnahme der durch Hydrolyse gebildeten Produkte, die, wie später gezeigt wird, im Sichtbaren und mittleren Ultra-Violett die Absorption wesentlich verstärken. Die Versuche bestätigten in der Tat, daß die Lösungen des Perchlorates bei Gegenwart von Säure durchlässiger werden. (Der Farbton der Lösungen wurde durch die zugesetzte Säure aufgehellt.) Bei einem Zusatz von 10 ccm Überchlorsäure (11,50 molar) zu einer Ferriperchloratlösung $c = 0{,}1119$ (Lösung insgesamt 100 ccm) tritt Farblosigkeit ein, die erhalten bleibt, wenn man Ferriperchloratkristalle in Überchlorsäure obiger Konzentration auflöst. Um den Einfluß der überschüssigen Säure zu untersuchen, wurden 0,1119 mol. Lösungen von Ferriperchlorat gemessen, denen stetig zunehmende Mengen Überchlorsäure zugesetzt worden waren. Die Zusammensetzung der Lösungen war folgende:

1.	0,1119	mol.	$Fe(ClO_4)_3$	+	0,2299	mol.	$HClO_4$
2.	„	„	„	+	0,5174	„	„
3.	„	„	„	+	0,8049	„	„
4.	„	„	„	+	1,2649	„	„
5.	„	„	„	+	2,4149	„	„
6.	„	„	„	+	5,8650	„	„
7.	0,0817	„	„	+	11,50	„	„

Jede Änderung der Säurekonzentration bedingt eine neue Absorptionskurve. Die zunächst orientierenden Messungen wurden vorläufig im Gebiete des langwelligen Ultra-Violetts zwischen 0,41 und 0,35 μ angestellt. Die verschiedenen Kurven verlaufen in dem untersuchten Gebiete von 0,43—0,30 μ ungefähr parallel zu einander. Bei den obigen Lösungen 1.—5. (Figur III) findet mit zunehmender Konzentration an Säure eine Verschiebung der Absorption nach kurzen Wellen zu statt; die Absorptionskurve der Lösung 4. unterscheidet sich nur wenig von der der Lösung 5. Das Durchlässigerwerden der Lösung deutet darauf hin, daß die in den verdünnteren Lösungen des Salzes verlaufenden Reaktionen, vor allem die Hydrolyse des Ferrisalzes, zurückgedrängt werden. Man wird deshalb annehmen können, daß in der stark sauren Lösung das normale Salz bezw. die Ionen desselben $[Fenaq]^{\cdots}$ und $(ClO_4)'$ vorhanden sind. Die der Lösung 5 entsprechende Kurve kann somit als die Ionenkurve des Ferri-Ions im Ultra-Violett angesehen werden, das im Sichtbaren keine wesentliche Absorption besitzt. Die Figur III läßt den großen Unterschied dieser und der Kurve der Lösung ohne Säurezusatz erkennen (Kurve 1 und 5). Im Gebiete von $\log \varepsilon = 1{,}4$ beträgt derselbe 800 Å. E. Mit zunehmendem Säurezusatz wird die Differenz zwischen der Ionenkurve (Kurve 5) und den anderen Kurven 2, 3 und 4 zunehmend kleiner; die betreffenden Werte sind 290, 120 und 40 Å. E.

Es ist nun von Interesse, daß ausgehend von der der Kurve 5 entsprechenden Lösung, weiterer Zusatz von Überchlorsäure einen neuen Effekt hervorruft, der sich in einer rückläufigen Verschiebung der Kurven äußert. Wie Kurve 6, die der Lösung 0,1119 mol. $Fe(ClO_4)_3$ + 5,8650 mol. $HClO_4$ entspricht, erkennen läßt, zeigt diese eine stärkere Absorption; noch größer wird der Effekt, wenn man festes Perchlorat in der konzentrierten Säure ($c = 11{,}50$ mol.) auflöst. In diesem Falle war allerdings die Konzentration an Perchlorat etwas geringer und betrug nur 0,0817, da die Her-



1) $Fe(ClO_4)_3$ in H_2O, C = 0,1;
2) $Fe(ClO_4)_3$; C = 0,1119; $HClO_4$; C = 0,2299;
3) " " " C = 0,5174;
4) " " " C = 0,8049;
5) Ferri-Ionenkurve
$Fe(ClO_4)_3$; C = 0,1119; $HClO_4$; C = 1,2649 — 2,4149;
6) " " " C = 5,8650;
7) " C = 0,0817; " C = 11,50;

stellung konzentrierterer Lösungen unter den geschilderten Bedingungen nicht gelang.

Die Lösung des Ferriperchlorates von der Molarität $c = 0{,}1$ zeigt, wie schon erwähnt wurde, ein ausgesprochenes Band mit einem Maximum bei 3350 Å. E. Auf Zusatz von Säure wird das Band zusehends flacher, wie Figur II, Kurve 4 und 5 erkennen lassen. Die Zusammensetzung der Lösungen war folgende:

4. $c = 0{,}095$ mol. $Fe(ClO_4)_3 + 0{,}0574$ mol. $HClO_4$

5. $c = 0{,}1$ mol. $Fe(ClO_4)_3 + 0{,}1149$ mol. $HClO_4$

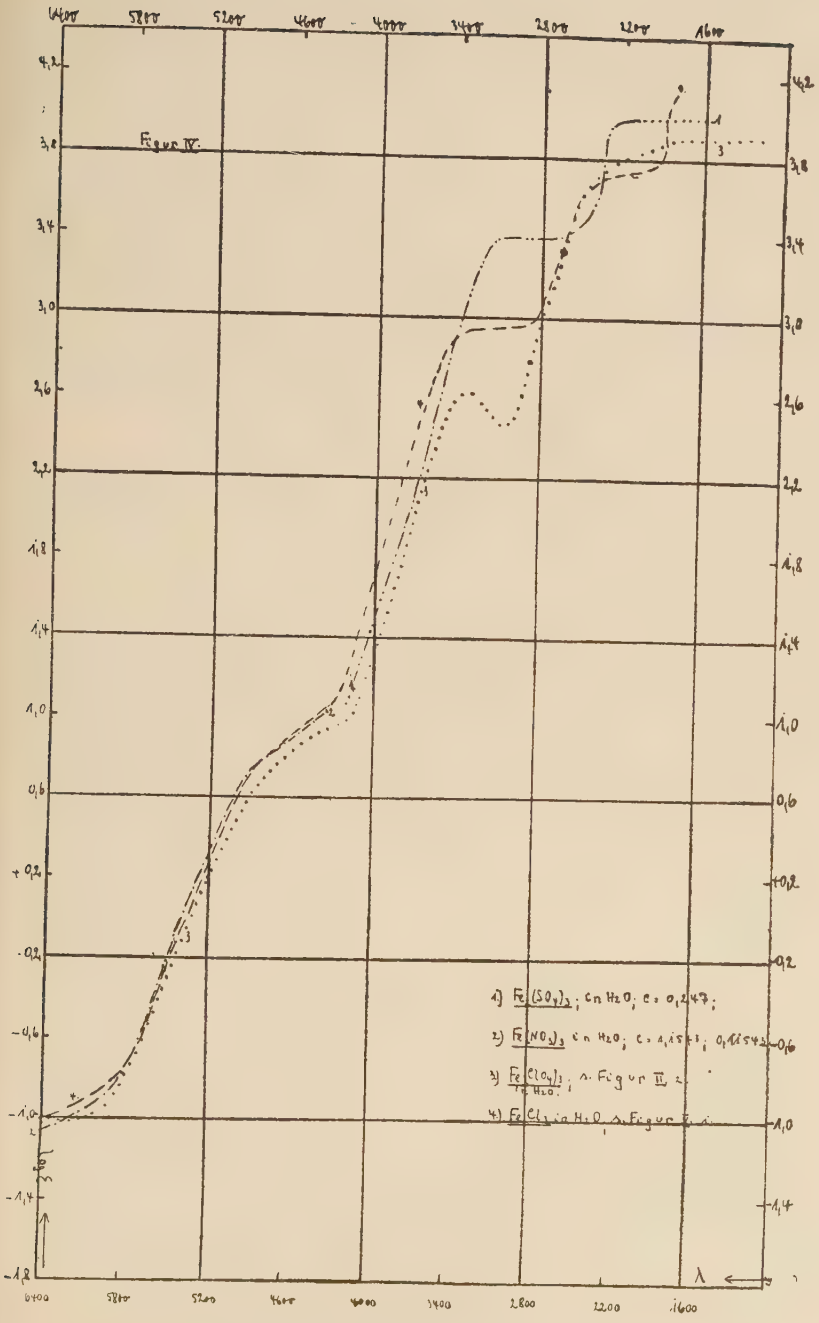
Dieses Band ist in der Ferri-Ionenkurve nicht mehr aufzufinden. Letztere besitzt einen beinahe geradlinigen Verlauf. Lediglich bei $\log \varepsilon = 1{,}4$ bis $\log \varepsilon = 2{,}3$ zeigt sich an der Stelle des früher erwähnten Bandes eine schwache Ausbuchtung. Während Schichtdicken von 100 μ und 50 μ der Lösung $c = 0{,}1124$ im Ultra-Violett noch stark absorbierten, trat bei einer Schichtdicke von 16 μ plötzlich vollkommene Durchlässigkeit ein. Anschließende Untersuchungen mit Hilfe des Vakuumspektrographen zeigten, daß das erwähnte Präparat bei einer Schichtdicke von 16 μ auch in diesem kurzwelligen Gebiete bis 1800 Å. E. vollkommen durchlässig war. (Figur III, Kurve 5.) Diese Versuche scheinen darauf hinzudeuten, daß im kurzwelligen Ultra-Violett in der Gegend von 2200 Å. E. oder wahrscheinlich kürzeren Wellen die Andeutung eines Bandes vorhanden ist.

2. Ferrisulfat $Fe_2(SO_4)_3$.

Im Anschluß an die Messungen des Perchlorates wurde noch ein zweites, gut definiertes Sauerstoffsalz, das Ferrisulfat, untersucht und zwar im lang- und kurzwelligen Ultraviolett. Das feste, wasserfreie Salz ist schwach rötlich violett, die wässrige Lösung ist im konzentrierten Zustande gelb und wird beim Verdünnen gelbrot. Die Farbe der 0,1 mol. Lösung (auf 1 Atom Fe bezogen), also $\frac{1}{10}\ \frac{Fe_2(SO_4)_3}{2}$, erinnert an die Farbe der Perchlorat- und Chloridlösungen.

Von Bedeutung zur Beurteilung der Konstitution der Ferrisalze scheint noch folgende Tatsache zu sein: Das durch die Oxydation von Ferrosulfat mit konzentrierter Schwefelsäure leicht rein zu erhaltende Ferrisulfat[27]) löst sich in Wasser nur äußerst langsam: 5 gr des trockenen Salzes brauchen zur Lösung in einigen Kubik-

[27]) J. Milbauer u. O. Quadrat, Zt. f. analyt. Chem. 50, 601 (1911).



Figur IV.
1) Fe(SO4)3 in H2O; c = 0,247;
2) Fe(NO3)3 in H2O; c = 1,1543; 0,11543
3) Fe(ClO4)3 in H2O; s. Figur II 2
4) FeCl3 in H2O, s. Figur I 1
λ
log ε

zentimetern Wasser mehrere Tage bis zur Bildung einer völlig klaren, gelben Lösung. Diese Tatsache weist vielleicht auf konstitutive Veränderung beim Lösungsvorgang und bei der Bildung des Hydrates hin.

Es ist nun bemerkenswert, daß die Absorptionskurve des Ferrisulfates im Ultra-Violett (s. Fig. IV, Kurve 1) der des Perchlorates und weiter auch der des Chlorids ähnlich ist; es weist wie jene 2 Stellen selektiver Absorption auf. Im langwelligen Gebiet liegt die Selektivabsorption zwischen 3100 und 2600 Å. E., also bei kürzeren Wellen als die des Chlorids; die kurzwellige Bande befindet sich bei etwa 2100 Å. E. und ist nur angedeutet. Im langwelligen Ultra-Violett ist das Sulfat, ähnlich dem Perchlorat, durch einen geradlinigen Verlauf der Absorptionskurve ausgezeichnet.

3. Ferrinitrat $Fe(NO_3)_3 . 12H_2O$

untersuchte ich in wässriger Lösung im Sichtbaren (Fig. IV, Kurve 2). Die verwandten Konzentrationen waren $c = 1{,}1543$ und $c = 0{,}11543$. Wie im experimentellen Teil erwähnt wird, besaß dieses Präparat 2% Säure im Überschuß.

Die erhaltene Kurve ist der des Ferrichlorids und Perchlorates (s. Fig. IV, Kurve 3 u. 4) ähnlich und weist ungefähr bei 6400 Å. E. ein Minimum in der Kurve auf. Das Beer'sche Gesetz ist auch in diesem Falle erfüllt. Die Farbe der wässrigen Lösung ist der der Ferrichlorid- und Ferriperchlorat-Lösung weitgehend ähnlich.

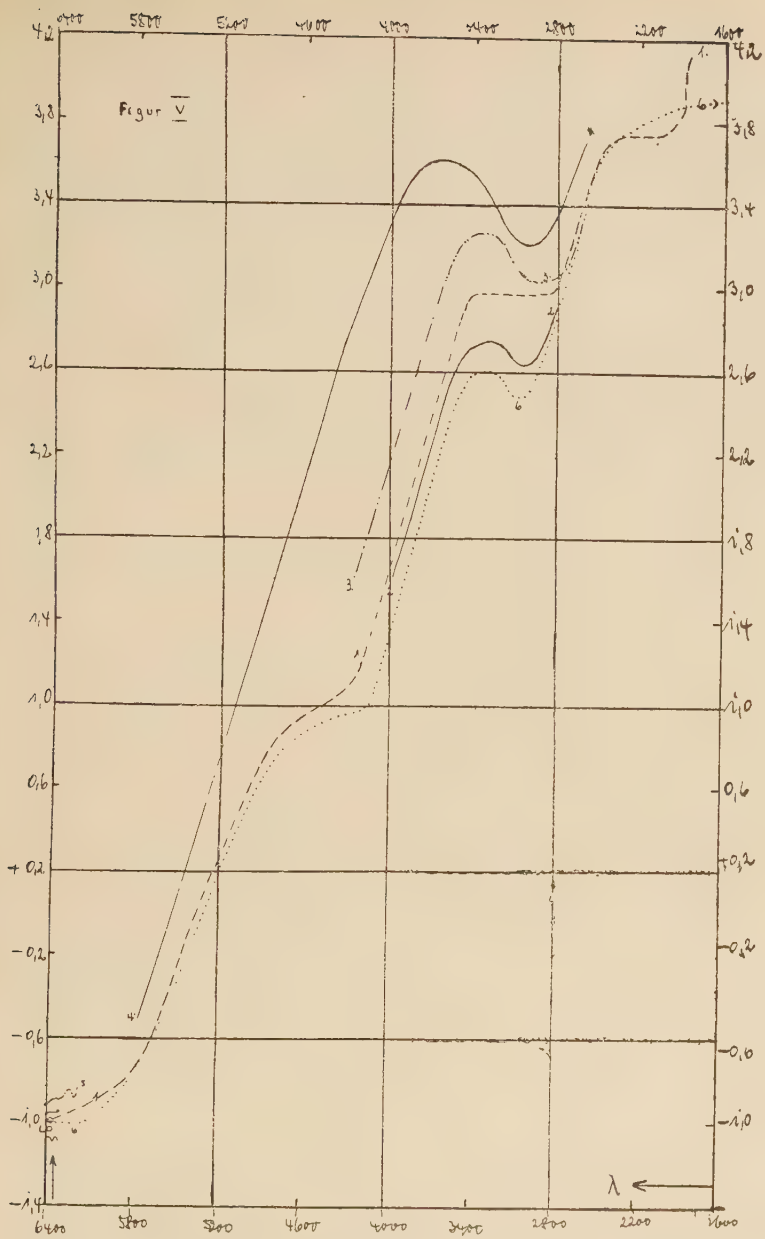
R. A. Houstoun[28]) fand, daß die Absorption der wässrigen Ferrinitratlösungen mit steigender Verdünnung infolge Bildung von kolloidalem Hydroxyd zunimmt. Bei den von mir untersuchten Konzentrationen konnte ich einen derartigen Effekt nicht feststellen. Dieser Befund ist vielleicht durch den Säuregehalt der Lösung, durch Temperatureinflüsse oder Zeitdauer der Messung zu erklären.

4. Ferrichlorid $FeCl_3$.

a) In wässriger Lösung.

Die Untersuchung der wässrigen Lösungen des Ferrichlorids erstreckt sich über das sichtbare und ultraviolette Gebiet bis zu 1800 Å. E., die der methylalkoholischen Lösung auf das Sichtbare und langwellige Ultra-Violett. Ferner wurde der Einfluß des

[28]) R. A. Houstoun, Proc. Roy. Soc. Edin. (1912) (1913) Vol. XXXIII, part. I. Nr. 3, 41.



1) ——————— $FeCl_3$ in H_2O; im U. V. C = 0,01510; 0,00151; 0,098118; im Sichb. C. = 0,98118; 0,09811; 0,0098; 0,99879; 0,00987; 0,01510;
2) ——————— $FeCl_3$ in H_2O; C = 0,00302 + 10 f. Überschuß an HCl;
3) ··—··—··—·· $FeCl_3$ in H_2O; C = 0,00302 + 200 f. Überschuß an HCl;
4) ——————— $FeCl_3$ in $CH_3 . OH$; C = 0,00644; 0,000644; im Sichtbaren C = 0,06442;
5) —·—·—·—·— $FeCl_3$ in H_2O, C = 0,98118;
6) . . . . . $Fe(ClO_4)_3$ in H_2O; s. Figur II. 1.

Zusatzes von Salzsäure zu den wässrigen Lösungen im Ultra-Violett verfolgt.

Wie beim Ferriperchlorat stellte ich mir auch vom Ferrichlorid Stammlösungen von der Konzentration von $c = 0{,}98118$ mol. in Wasser her, die sich als nicht merklich veränderlich erwiesen. Es sei bemerkt, daß dieses Präparat frei von überschüssiger Säure war.

Im Ultra-Violett wurden die Konzentrationen $c = 0{,}09811$, $c = 0{,}01510$ und $c = 0{,}00151$ photometriert. Erheblich konzentriertere Lösungen im Ultra-Violett zu untersuchen war schwierig, da z. B. eine 0,15 mol. Ferrichloridlösung bei einer Schichtdicke von 1 cm das gesamte Ultra-Violett absorbierte. Für die untersuchten verdünnten Lösungen gilt das eingangs schon beim Ferriperchlorat Erwähnte bezüglich der Herstellung und Photometrierung.

Die Kurve des Ferrichlorids in wässriger Lösung (Fig. V, Kurve 1) zeigt im langwelligen Ultra-Violett einen steilen Verlauf. Bei $\log \varepsilon = 2{,}9$ liegt ein stark verflachtes Band. Im Gebiete von $\log \varepsilon = 3{,}05$ geht die Kurve wieder in den steilen Verlauf über. Es ist bemerkenswert, daß das Band in demselben Wellenlängenbereiche wie das Band des Ferriperchlorats liegt, letzteres jedoch bei etwas niedrigeren Extinktionen, $\log \varepsilon = 2{,}7$ bis 2,8.

An die Kurve des Ultra-Violetts schließt sich die des Sichtbaren mit einer Bandandeutung an. Der weitere Verlauf der Kurve im Sichtbaren ist ebenfalls aus Figur V, Kurve 1 zu ersehen, in der zum Vergleich die Absorptionskurve des Perchlorats mit aufgenommen ist. Die Messungen wurden mit Hilfe des Spektralphotometers von König-Martens ausgeführt. Die Kurve zeigt in diesem Gebiete einen ziemlich steilen Verlauf. (Bei $\lambda = 6250$ Å. E. lieferte eine ältere Lösung von Ferrichlorid ($c = 0{,}9811$) ein Band. Die Kurve verläuft bei etwas höheren Extinktionen als die der frischen Lösung (Fig. V, Kurve 5).) Ein Absorptionsminimum befindet sich bei $\lambda = 6300$ Å. E. Charakteristisch ist die Andeutung eines Bandes im Violett bei etwa $\lambda = 4300$ Å. E., das auch der wässrigen Lösung des Perchlorates eigentümlich ist.

Die Untersuchungen einer wässrigen Lösung von Ferrichlorid ($c = 0{,}09811$) im kurzwelligen Gebiet bis zu 1800 Å. E. schließen sich gut den Messungen im langwelligen Ultra-Violett an. Während die Kurve bei einer Extinktion von $\log \varepsilon = 3{,}47$ noch einen steilen Verlauf besitzt, wird dieselbe bei $\log \varepsilon =$ ca 3,65 plötzlich

erheblich durchlässiger bis zu $\lambda = 1900$ Å. E., um dann bei log $\varepsilon = 3{,}80$ einen fast senkrechten Aufstieg zu $\lambda = 1850$ Å.E. zu zeigen. Dieses plötzliche Durchlässigerwerden der Lösung war auch beim Ferriperchlorat beobachtet worden, jedoch mit dem Unterschiede, daß letzteres den erwähnten aufsteigenden Ast nicht mehr lieferte. Dieses Verhalten scheint darauf hinzudeuten, daß Ferrichlorid (und ebenso das Perchlorat) im kurzwelligen Ultraviolett in der Nähe von $\lambda = 2000$ Å. E. ebenfalls ein Band besitzt.

b) Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes.

Die im Ultraviolett ausgeführten Messungen ergeben einwandfrei die Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes unter der Voraussetzung, daß die Lösungen sofort nach erfolgter Verdünnung photometriert wurden. Tabelle 2 enthält einige Daten, aus denen man die Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes entnehmen kann.

Tabelle 2.

log ε	d_1	d_2	λ_1	λ_2
1,61	1 cm	10 cm	4022	4022
1,91	1 cm	10 cm	3907	3892
1,91	0,5 cm	5 cm	3900	3887
2,21	0,5 cm	5 cm	3776	3784
2,61	0,1 cm	1 cm	3609	3609
2,91	0,1 cm	1 cm	3454	3446

Die zur Schichtdicke d_1 gehörige Konzentration war 0,01510, die der Schichtdicke $d_2 = 0{,}00151$.

Im Gegensatz zu diesem Befund stehen qualitative Arbeiten von Byk und Jaffe[29]), die das Beer'sche Gesetz als nicht erfüllt ansehen. Sie stellten sich Ausgangslösungen her, die 1 gr Atom Eisen in 100 ccm Lösung enthielten und verdünnten diese auf ½, ¼ usw.

H. C. Jones und A. Anderson[30]) kommen zu der gleichen Ansicht. Dieser Gegensatz mit den Literaturangaben liegt wahrscheinlich in der Zeit, die für die Ausführung der Messung benötigt wird, begründet. Ich weise daher nochmals darauf hin, daß

[29]) Byk u. Jaffe, Zt. f. phys. Chem. 68, 336, 325 (1910).
[30]) Amer. Ch. J. 41, 203 (1909).

alle von mir untersuchten Ferrisalzlösungen stets unmittelbar nach der Verdünnung photometriert worden sind, und daß ich mir für jede Schichtdicke immer eine neue Verdünnung bezw. Lösung hergestellt habe. Auch im Sichtbaren gilt für wässrige Lösungen von Ferrichlorid das B e e r'sche Gesetz (s. Fig. V, Kurve 1).

c) Ferrichlorid bei Gegenwart von Säure.

Entsprechend den beim Ferriperchlorat beschriebenen Versuchen, setzte ich dem Ferrichlorid Salzsäure zu und verfolgte spektralphotometrisch den hervorgerufenen Einfluß im Ultraviolett. Fügte man einer Ferrichloridlösung der Konzentration $c = 0{,}00302$ den 10fachen Überschuß an Salzsäure zu, so trat ein Durchlässigerwerden der Lösung um rund 40 Å. E. ein. Die erhaltene Kurve 2 (Fig. V) verläuft parallel der Kurve 1 der wässrigen Lösung und liefert im selben Wellenlängenbereich wie die wässrige Lösung ein deutliches Band, das bei niedrigeren Extinktionen von $\log \varepsilon = 2{,}65—2{,}75$ liegt. Diese Verschiebung zu kurzen Wellen hin ist wahrscheinlich durch die durch Salzsäure erfolgte Zurückdrängung der Hydrolyse bedingt.

Steigert man den Salzsäurezusatz auf den 200fachen Überschuß bei einer Eisenkonzentration von $c = 0{,}00302$, so erhält man Kurve 3 (Fig. V), die, verglichen mit der Kurve der wässrigen Lösung, erheblich undurchlässiger geworden ist. Auch sie (3) weist einen der Kurve 1 parallelen Verlauf auf und liefert das bei Kurve 2 erwähnte Band bei denselben ε-Werten, wenngleich auch bei wesentlich höheren Extinktionen. Ob die in verdünnten Lösungen des Ferrichlorids durch Zusatz von Salzsäure bedingte Absorptionsverstärkung, nach Ansicht vieler Autoren, schon der Bildung von Komplexen wie $H[FeCl_4]$ u. a. zugeschrieben werden kann, erscheint sehr fraglich; diese Frage wird später im Anschlusse an Messungen der charakteristischen Absorption konzentrierter Ferrichloridlösungen bei Gegenwart von Salzsäure näher diskutiert werden.

Es sei noch bemerkt, daß Zusatz von 10fachem Überschuß an Salzsäure eine deutliche Farbänderung — Aufhellung — der Lösung hervorrief, womit das Durchlässigerwerden der Lösung im Einklang steht. 200facher Überschuß an Salzsäure verstärkt den Farbton zu einem schönen, intensiven Gelb.

d) In Methylalkohol.

Die Photometrierung einer methylalkoholischen Lösung von Ferrichlorid (c = 0,000644) lieferte im Ultra-Violett eine Kurve (Fig. V, Kurve 4), die ca. 700 Å. E. undurchlässiger ist als die Kurve der wässrigen Lösung. Die Lösung (c = 0,000644) lieferte ein prägnant hervortretendes Band bei log ε = 3,2 bis 3,6, das sich von λ = 2700—4000 Å. E. hinzieht. Im übrigen verläuft die Kurve parallel den erwähnten Kurven 1, 2 und 3.

Messungen methylalkoholischer Lösungen von Ferrichlorid im Sichtbaren schließen sich der Kurve des Ultra-Violetts gut an; sie behält den im Ultra-Violett eingeschlagenen geradlinigen Verlauf bei.

Während die wässrigen Lösungen eine vorwiegend gelb bis gelbbraune Farbnuance aufwiesen, waren die methylalkoholischen Lösungen des Ferrichlorids dunkelbraun. Analoge Farbdifferenzen wiesen auch die festen Kristalle auf. Das $FeCl_3 . 6 H_2O$, welches zur Herstellung der wässrigen Lösungen diente, war gelb; das wasserfreie Ferrichlorid — für die alkoholische Lösung — schwarz.

Das Beer'sche Gesetz ist in dem gemessenen Konzentrationsbereich als gültig für die methylalkoholische Lösung gefunden worden, wie Tabelle 3 auszugsweise erkennen läßt.

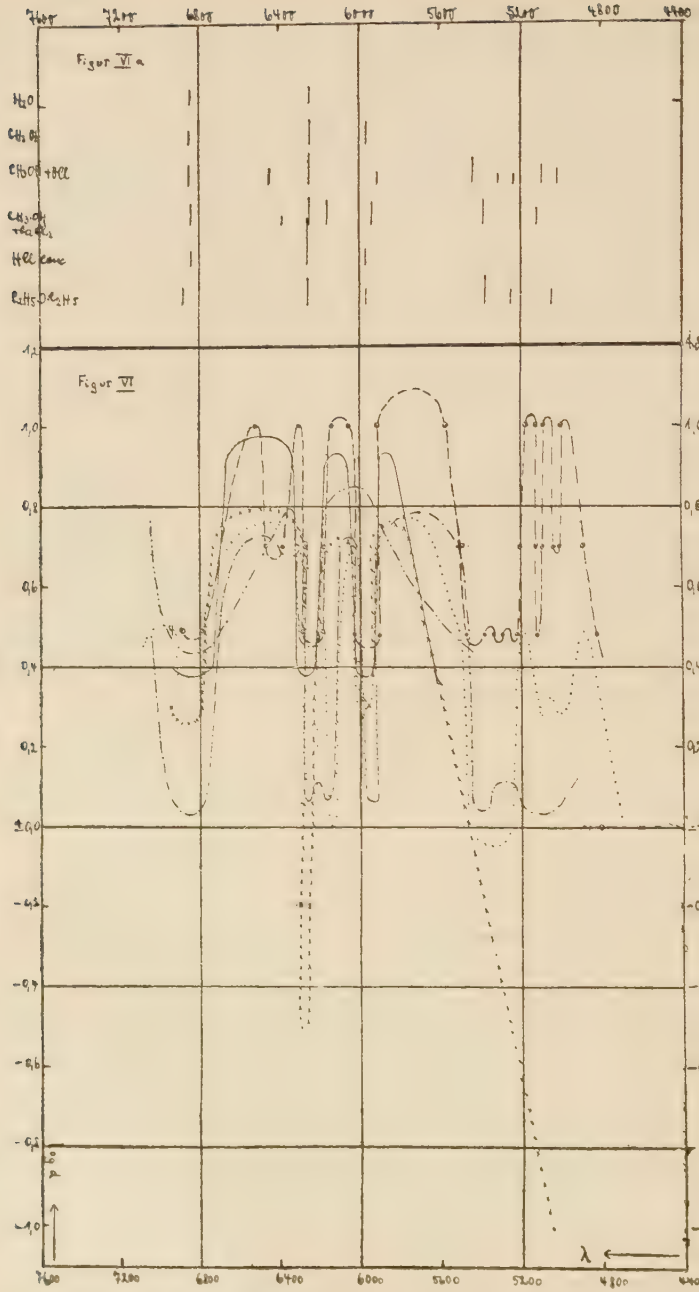
Tabelle 3.

		log ε	λ Werte
c = 0,00644	d = 0.1 cm	2,98	4175
		3,28	4022
c = 0,000644	d = 1 cm	2,98	4182
		3,28	4027

e) Ferrichlorid in konzentrierten Lösungen, sowie bei Gegenwart von konzentrierter Salzsäure und Chloriden.

Völlig neuartige Spektren treten, wie zuerst Russel und Ortman[31]) hervorhoben, auf, falls in dem System Eisenchlorid, Salzsäure, Wasser, die Konzentration des letzteren gegenüber den anderen zurücktritt. Ebenso zeigen sich neue Banden in konzentrierten Lösungen des Eisenchlorids überhaupt. Wie schon in der Einleitung bemerkt, treten in konz. Lösungen des Ferrichlorids bei großem Salzsäureüberschuß schmale Banden im Spektrum auf, die in den verdünnten Lösungen nicht erscheinen, und die, wie

[31]) W. J. Russel u. W. J. Ortman, Chem. News. 59, 93 (1889).



1) o – o – o – o $FeCl_3$ in $CH_3 . OH + HCl$
2) . — . — . — . $FeCl_3$ in $CH_3 . OH + CaCl_2$
3) . . . . . $FeCl_3$ in $C_2H_5 . O . C_2H_5$
4) xxxxxxxxx $FeCl_3$ in Conc. HCl
5) ———— $FeCl_3$ in $CH_3 . OH$
6) . . — . . — . . $FeCl_3$ in H_2O

1) $FeCl_3$; C = 0,77712; HCl; C = 3 m
2) $FeCl_3$; C = 0,82676; $CaCl_2$; C = 2 m
3) $FeCl_3$; C = 0,77587; HCl gesättigt
4) $FeCl_3$; C = 0,93858; HCl; C = 11,2518
5) $FeCl_3$; C = 0,94632
6) $FeCl_3$; C = 0,98118

Russel[32]) fand, im großen und ganzen mit entsprechenden Banden salzsaurer Lösungen des Kobaltchlorürs identisch sind.

Das Auftreten dieser Bänder haben die Verfasser ursprünglich Verunreinigungen des Eisens durch Kobalt zuschreiben wollen. Da Eisen, gleich welcher Herkunft, in salzsaurer Lösung stets dieselben Banden lieferte, ordneten sie dem Ferrichlorid diese Banden zu. Eisenchlorid und Kobaltchlorür in Salzsäure unterscheiden sich, wie Russel[33]) fand, charakteristisch durch das Band $\lambda = 5970$ Å. E., welches nur in Ferrichloridlösungen auftritt.

Diese Tatsachen habe ich nachgeprüft und qualitativ die Spektren von Ferrichlorid in Wasser, Methylalkohol, konz. Salzsäure, Methylalkohol und Salzsäure, sowie in Methylalkohol unter Zusatz von Calciumchlorid und in Äther im Sichtbaren untersucht. Die verwandten Lösungsmittel waren in optischer Beziehung vollkommen durchlässig. Die Photometrierung der erwähnten Lösungen, deren Konzentration und Farbe in Tabelle 4 zusammengestellt sind, zeitigte folgende Ergebnisse:

Ferrichlorid liefert in konz. wässriger Lösung zwei Bänder im Rot und zwar bei $\lambda = 6850$ und 6250 Å. E. Die methylalkoholische Lösung zeigt außer den 2 erwähnten Bändern ein drittes bei $\lambda = 5970$ Å. E.; eine Lösung von Ferrichlorid in konz. Salzsäure liefert dieselben Bänder wie die methylalkoholische. Die Intensität des Bandes $\lambda = 6250$ Å E. ist in der salzsauren Lösung größer als in den anderen Lösungsmitteln. Die Lage der einzelnen Bänder gibt Figur VI wieder. Die Kurven stellen Grenzabsorptionskurven dar. Als Ordinaten sind die Logarithmen der Schichtdicken, als Abszissen Wellenlängen abgetragen.

Noch komplizierter ist das Spektrum, das in konz. Lösungen von Ferrichlorid in Methylalkohol auftritt, wenn die Lösung mit Salzsäuregas gesättigt ist. Diese Lösung, deren Zusammensetzung in Tab. 4 angegeben ist, lieferte außer den bekannten Bändern 6 weitere (s. Tab, 4). Sie sind zum Teil äußerst schmal und daher schlecht auszuwerten.

Setzt man der methylalkoholischen Lösung von Ferrichlorid Calciumchlorid zu, so treten 7 Bänder auf. Wie aus der Tabelle 4 zu ersehen, treten in der zuletzt genannten Lösung teilweise dieselben Bänder wie früher auf, zum Teil sind sie schwach verschoben.

Nach Angaben von Russel[34]) liefert der Ätherauszug einer stark salzsauren Ferrichloridlösung Spektren, die bezüglich der

[32]) l. c. [33]) l. c. [34]) l. c.

Lage und Intensität der Banden am besten mit denen einer salzsauren Kobaltchlorürlösung übereinstimmen. Zur Herstellung einer solchen Lösung löste ich Ferrichlorid in Äther und leitete dann gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung ein. Die erhaltenen Bänder waren:

$\lambda = 6880;\ 6250;\ 5960;\ 5380;\ 5250;\ 5040;$ Å. E.

Die von Russel[35]) angegebenen Bänder liegen bei

$\lambda = 6900;\ 6550;\ 6250;\ 5970;\ 5350;\ 5400;\ 5050;$ Å. E.

Meine Messungen stimmen, wie man sieht, bis auf geringe Abweichungen mit den Werten Russel's[36]) überein. Die Verschiedenheiten erklären sich vielleicht aus der manchmal schlecht möglichen Identifizierung einzelner schmaler Bänder.

Tabelle 4.

Lösung	Konz.	Farbe	Schichtdicke cm	Lage der Bänder λ in Å. E.		
$FeCl_3$ in H_2O	$c = 0{,}98118$	rotbraun	6	6850	6250	
		"	3			
$FeCl_3$ in CH_3OH	$c = 0{,}94632$	rotbraun	2,5	6850	6250	5970
			8			
$FeCl_3$ in HCl	$c = 0{,}93858$	rotbraun	5			
			2	6850	6250	5970
	$C_{HCl} = 11{,}2518$		0,1			
			0,3			
$FeCl_3$ in CH_3OH	$C_{FeCl_3} = 0{,}77712$	hellgrün b.	10	6850	6435	6250
+ HCl	$C_{HCl} = 3$ m	schmutzig gelb-grün	5	5910	5420	5320
			3	5240	5100	5030
$FeCl_3$ in CH_3OH	$C_{FeCl_3} = 0{,}82676$	schmutzig-gelb	5	6840	6390	6250
+ $CaCl_2$	$C_{CaCl_2} = 2$ m		3	6160	5940	5390
			1,2		5120	
$FeCl_3$ in $C_2H_5 . O . C_2H_5$	$C_{FeCl_3} = 0{,}77587$	grüngelb	5			
+ HCl	gesättigt mit HCl		3	6880	6250	5960
			2	5380	5250	5050
			1			

Russel's Werte: $\lambda = 6900\ 6550\ 6250\ 5970\ 5350\ 5050$ Å. E.

[35]) l. c. [36]) l. c.

Wie Tabelle 4 erkennen läßt, tritt das Band $\lambda = 6250$ Å. E. in allen Lösungsmitteln auf. Dieses Band ist durch Messungen am Spektralphotometer von König-Martens bestätigt worden. Die Lage des im Orange liegenden Bandes (in Methylalkohol bei $\lambda = 5970$ Å. E.) erscheint in den anderen Lösungsmitteln mehr oder weniger verschoben. Am besten veranschaulicht Figur VIa die Lage der einzelnen Bänder. Auf den Abszissen sind Wellenlängen in Å. E. abgetragen, während auf den Ordinaten die einzelnen Lösungen verzeichnet sind. Die Tiefe der Bänder soll durch die verschiedene Länge der eingetragenen senkrechten Striche hervorgehoben werden.

Im Gegensatz zu Arbeiten von van L. Bohnson u. A. Robertson[37]) fand ich in wässrigen Lösungen von Ferrichlorid 2 Bänder. An diesem Befunde ist nicht zu zweifeln, da die zu den Messungen verwandten Lösungen vollkommen einwandfrei waren. Da die Bänder verhältnismäßig schmal sind, und dieselben rein visuell leicht übersehen werden können, habe ich sie photographisch festgelegt.

Russel u. Ortman[38]) bemerken ferner, daß man Cobaltchlorür und Ferrichlorid in äquivalenten Mengen zu den Lösungen verwenden müßte, um Bänder gleicher Intensität zu erhalten. Diese Angaben sind meiner Ansicht nach nicht richtig, da Cobaltchlorür in Salzsäure schon bei erheblich niedrigeren Konzentrationen als das Ferrichlorid Spektren gleicher Intensität liefert, wie H. Dirking im hiesigen Laboratorium bestätigte[39]).

5. Hydrolysierte Lösungen von Ferrichlorid und Ferriperchlorat.

(Lösungen, die kolloides Ferrihydroxyd enthalten.)

Die Lösungen hydrolysierter Ferrisalze sind auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt worden.

Erstens wurden verdünnte Lösungen beider Salze, deren Konzentration ca 0,001 mol. war, bei 80° C im Wasserbade 3 Stunden lang erhitzt. Diese Lösungen wurden frisch nach der Herstellung und schneller Abkühlung auf Zimmertemperatur im Ultra-Violett und im Sichtbaren photometriert. Lösungen dieser Herstellungsart bezeichne ich künftig kurz als „hydrolysierte Lösungen".

---

[37]) S. Einleitung; Journ. Amer. Soc. 45, 2494 (1923).
[38]) l. c.
[39]) H. Dirking, Dissert. Münster 1930.

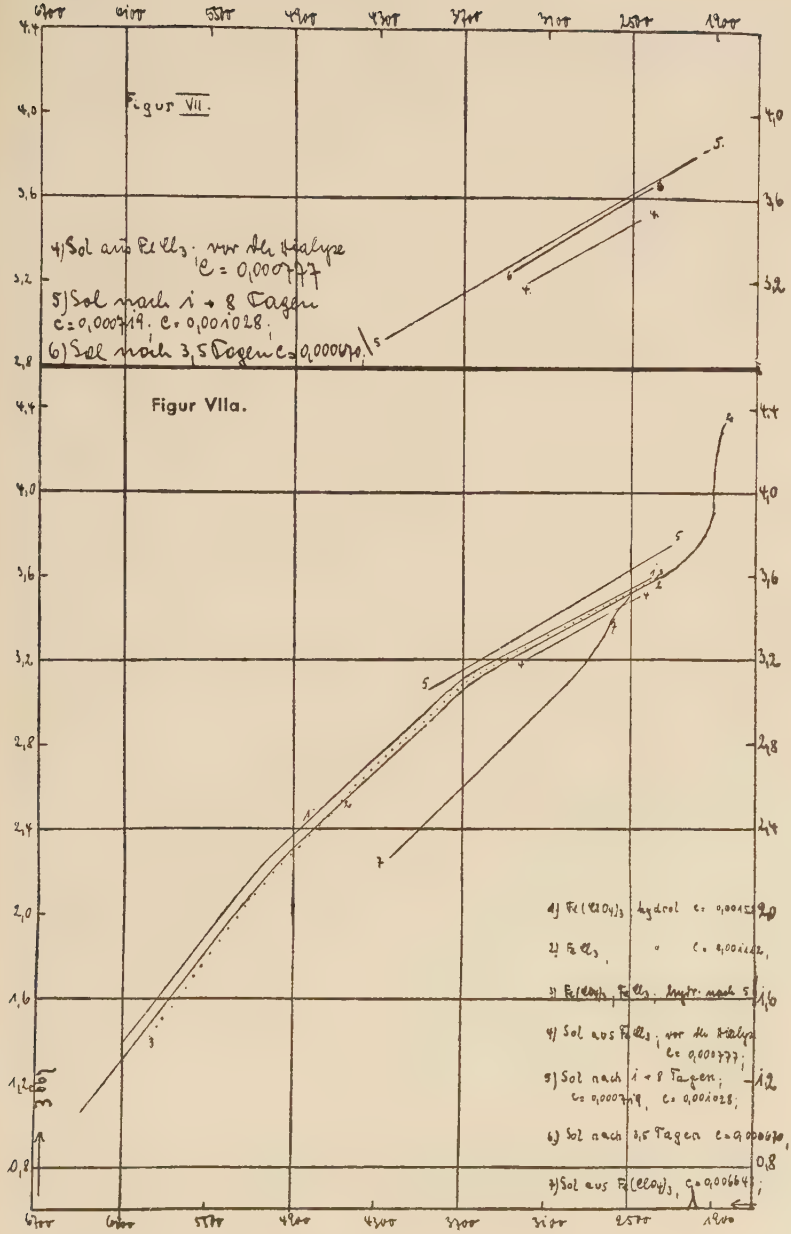
Zweitens photometrierte ich im Ultra-Violett Lösungen, die ich nach der Vorschrift von Sorum[40]) durch langsames Eintröpfeln von Ferrichlorid- oder Ferriperchloratlösungen (c = 1,0 mol) in siedendes Wasser herstellte und dann der Dialyse unterwarf. Im folgenden werde ich Lösungen letzterer Herstellungsart als Sole bezeichnen. Damit soll nicht das Wesen der Lösungen berührt und etwa ausgesprochen werden, daß die hydrolysierten Lösungen kein Eisenoxydsol enthielten.

I. Hydrolysierte Lösungen.

Erhitzt man eine wässrige Lösung von Ferrichlorid oder Ferriperchlorat c = ca. 0,001 bei 80° C im Wasserbade[41]), so beschleunigt man hierdurch die Hydrolyse so, daß diese in 2 bis 3 Stunden vollständig wird. Die ursprünglich farblosen Lösungen nehmen zuerst eine hellgelbe Farbe, später eine orange-rote Färbung an. Überläßt man diese Lösungen einige Tage sich selbst, so bildet sich ein Gleichgewichtszustand[42]) insofern heraus, als die ursprünglich 100% betragende Hydrolyse langsam zurückgeht und mit ca. 70% einen anscheinend konstanten Wert erreicht und diesen beibehält.

Die Untersuchung der Lösungen (I. Art) im Ultra-Violett und im Sichtbaren lieferte eine flach verlaufende Kurve. Die Kurven beider Präparate (des Ferrichlorids und des Ferriperchlorats) weisen einen zu einander parallelen Verlauf auf (Kurven 1 u. 2, Fig. VII). Im sichtbaren Teile des Spektrums ist die Neigung der Kurven etwas steiler als im Ultra-Violett. Weiter zeigte sich, daß zwischen beiden Kurven der erwähnten Lösungen annähernd gleicher Konzentration ein Unterschied von ungefähr 35 Å. E. in der Absorption vorhanden war. Die auffallend starke Absorption der hydrolysierten Lösungen muß dem entstandenen Hydrolysenprodukt, einem chlorhaltigen, kolloidalen Ferrihydroxyd, zugeschrieben werden, da die sonstigen, in der Lösung befindlichen Anteile, wie Salzsäure und Überchlorsäure, in diesem Gebiete des Spektrums keine Absorption aufweisen. Im kurzwelligen Ultraviolett ändert sich der Verlauf der Kurve der hydrolysierten Lösung des Ferrichlorids in auffälliger Weise, als bei log ε = 3,9 plötzlich ein sehr steiler Verlauf einsetzt (s. Fig. VII, Kurve 2). Dieser aufsteigende Ast der Kurve ist auch zugleich beim Ferrichlorid in wässriger Lösung aufgefunden worden.

[40]) H. Sorum, Amer. Chem. Soc. Bd. Mai (1928) 1263—64.
[41]) E. Heymann, Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 171, 20 (1928).
[42]) E. Heymann l. c.


Figur VII.
4) Sol aus FeCl3 vor der Dialyse c = 0,000777
5) Sol nach 1 + 8 Tagen c = 0,000719; c = 0,001028;
6) Sol nach 3,5 Tagen c = 0,000670;
Figur VIIa.
1) Fe(ClO4)3 hydrol c = 0,0015
2) FeCl3 " c = 0,001112,
3) Fe(ClO4)3, FeCl3 hydr. nach 5
4) Sol aus FeCl3; vor der Dialyse c = 0,000777;
5) Sol nach 1 + 8 Tagen; c = 0,000719, c = 0,001028;
6) Sol nach 3,5 Tagen c = 0,000670,
7) Sol aus Fe(ClO4)3, c = 0,00664;

Die Absorptionsverhältnisse dieser hydrolysierten Lösungen sind ziemlich kompliziert, weil sich der Lichtschwächung durch die Eigenabsorption des Kolloids noch eine solche durch die Streustrahlung an den Kolloidteilchen überlagert. Da die Intensität der letzteren der 4. Potenz der Wellenlänge umgekehrt proportional ist, treten die Streustrahlungseffekte besonders im kurzwelligen Gebiete auf. Die Effekte erklären jedenfalls zum Teil den Verlauf der Kurven in Figur VII[43]).

Außer durch den wesentlich flacheren Verlauf unterscheiden sich die Kurven der hydrolysierten Lösungen von den nicht hydrolysierten (Ferrichlorid, Ferriperchlorat) dadurch, daß in ersteren die Bandandeutungen bei 3350 Å. E. und 4300 Å. E. fehlen. Charakteristisch sind ferner die wesentlich höheren Extinktionswerte für die kolloiden Lösungen, was für das Sichtbare längst bekannt war[44]).

Photometriert man die Lösungen erneut nach 5-tägigem Stehen, so erhält man nach meinen Messungen aus Chlorid und Perchlorat eine ungefähr identische Kurve, die zwischen den Kurven 1 u. 2 (Fig. VII) liegt. Nur im Sichtbaren tritt eine kleine Verschiebung zu kürzeren Wellen auf, wie Kurve 3, Fig. VII angedeutet wiedergibt. Diese ist vielleicht auf Meßfehler zurückzuführen.

II. Ferrihydroxydsole aus Ferrichlorid und Ferriperchlorat.

Bereitet man die Lösungen nach der angegebenen II. Art, so erhält man Kurven, die denen der Lösung I. Art ähnlich sind und bei nicht allzu verschiedenen ε Werten verlaufen. Es ist nachzutragen, daß die Farbe dieser Sole von der Farbe der hydrolysierten Lösungen insofern abweicht, als erstere rot bis blutrote Lösungen bilden, während die hydrolysierten Lösungen eine orangerote Färbung aufweisen. Figur VII u. VIIa, Kurve 4 zeigt uns die Absorption des aus Ferrichlorid erhaltenen Sols vor der Dialyse. Der Verlauf und die Lage der Kurve im Ultraviolett entspricht der Kurve der hydrolysierten Lösungen. Dialysiert man dieses Sol, so zeigt sich die Absorption merklich abhängig von der Dialysendauer. Der Einfluß der Dialyse wurde im Ultraviolett spektralphotometrisch verfolgt und enthält Figur VII die entsprechenden, nach einem Tag, dreieinhalb und acht Tagen erhaltenen Kurven.

---

[43]) S. hierzu besonders H. Fromherz, Zt. phys. Ch. B. I, 324, 346 (1928).
[44]) T. Ewan, Proc. Roy. Soc. 56, 287 (1894); 57, 147, 159 (1895).

Die Absorptionsverstärkung nach der Dialyse der Lösung kann durch verschiedene Umstände bedingt sein. Erstens können durch Dialyse außer der hydrolytisch abgespaltenen Salzsäure noch vorhandene kleine Mengen Ferrichlorids oder basischen Oxychlorids abgewandert sein. Zweitens ist mit dem Kolloid eine Änderung (Alterung) vorgegangen. Am nächsten liegt hier die Annahme einer Vergrößerung der Kolloidteilchen. Wie es kommt, daß nach einer Dialyse von 3,5 Tagen die Lösung wieder durchlässiger wird, ist schwer zu erklären. Wenn Versuchsfehler ausgeschlossen, spielen vielleicht kleine, schwer kontrollierbare Veränderungen während der Dialyse durch die anzuwendende Membran eine Rolle. Nach 8tägiger Dialysendauer hat man ein fast reines Eisenoxydsol[45]) vorliegen (mit noch geringen Mengen anhaftender, bezw. in der Mizelle enthaltener Salzsäure). Dieser Lösung entspricht die Absorptionskurve 5, Figur VII u. VIIa. Leider ließ sich das Sol nach meiner Methode nicht länger als 8 Tage dialysieren, da es dann regelmäßig ausflockte.

Vergleicht man die Kurve (5) des nach 8tägiger Dialyse photometrierten Präparates mit der der bei 80° C hydrolysierten Lösung Kurve 2 (Präparat I. Art), so sieht man sofort die weitgehende Ähnlichkeit beider Kurven.

Weiterhin ist ersichtlich, daß die Kurve des dialysierten Präparates (5) um rund 60 Å. E. undurchlässiger ist als die des hydrolysierten Präparates (2). Diese Absorptionsvergrößerung hängt zweifellos mit dem verschiedenen Aufbau der Teilchen zusammen, der schon nach der verschiedenen Herstellung der Sole (bezw. hydrolysierten Lösungen) wahrscheinlich ist. Außer der verschiedenen Größe der Teilchen, die je nach der Temperatur der Darstellung schwankt, kommt nach den eingehenden Untersuchungen von E. Heymann[46]) noch der verschiedene Chlorgehalt der Mizellen in Frage; die bei niederen Temperaturen erhaltenen Hydrolyseprodukte enthalten mehr Chlor als die bei hohen Temperaturen erzeugten. Ferner kann auch der Hydratationsgrad der Kolloidteilchen von Einfluß auf ihr optisches Verhalten sein.

Entgegen der Feststellung O. Scarpa's[47]), der Eisenoxydsole untersuchte, zeigte es sich, daß das Beer'sche Gesetz im Ultraviolett zu stimmen scheint. Umstehende Tabelle, die einige

---

[45]) S. Sorum. l. c.
[46]) Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 171, 29 (1928).
[47]) O. Scarpa, Zt. ch. Ind. Koll. 2 (1907) (1908) Suppl. Heft 2, S. 50.

Daten enthält, die sich auf das dialysierte Sol beziehen, möge dies dartun.

Tabelle 5.

log ε	λ		λ	
3,08	4022		4018	
d = 0,5 cm			d = 5 cm	
3,38	3154	c = 0,00102	3154	c = 0,00010
3,31	3374		3370	
d = 0,3 cm			d = 3 cm	
3,60	2615		2607	

Wie bei allen Ferrisalzen, wurden auch in diesem Falle stets frische Lösungen hergestellt und sofort nach der Verdünnung photometriert. Es ist allerdings zu berücksichtigen, daß zur Messung verschiedene Schichtdicken benutzt wurden, bei denen die Streueffekte merklich verschieden sein können. Es wäre durch weitere Messungen zu untersuchen, ob nicht die Gültigkeit des B e e r'schen Gesetzes nur vorgetäuscht ist.

Überführungsmessungen, die mit diesem dialysierten Sol vorgenommen wurden, ergaben einwandfrei, daß das Sol positiv geladen war, also kathodisch wanderte.

Weiterhin wurde versucht, ein entsprechendes Sol aus Ferriperchlorat nach derselben Methode zu gewinnen. Bei der Herstellung zeigte sich, daß das Ferriperchlorat schneller hydrolysiert als das Ferrichlorid (geschlossen aus der typischen Farbänderung der Lösung), dagegen weniger beständig war. Es flockte bei der Dialyse stets aus. Es konnte somit nur das undialysierte Präparat photometriert werden. Das Präparat war im übrigen, wie das Sol aus Ferrichlorid, durch Eintröpfeln einer Ferriperchloratlösung der Konzentration c = 1,0 mol. in siedendes Wasser bereitet. Nach Figur VII (7) verläuft die Kurve ebenfalls sehr flach und geht bei log. ε = 3,2 in einen etwas steileren Verlauf über. Verglichen mit dem Sol aus Ferrichlorid (Fig. VII, Kurve 4) c = 0,000777 zeigt sich, daß das Perchloratsol, trotz ungleich höherer Konzentration c = 0,006643, erheblich durchlässiger ist. Abgesehen von der je nach der Darstellungsart verschiedenen Beschaffenheit und Größe der Kolloidteilchen, ist die Möglichkeit vorhanden, daß in diesem Falle die Kolloidbildung nicht vollständig verlaufen ist. Die gemessene Absorption würde sich dann aus der des Ferriper-

chlorates und der des Kolloids zusammensetzen. Auch gegenüber der Kurve 1, die der hydrolysierten Ferriperchloratlösung entspricht, zeigt sich das Perchloratsol erheblich durchlässiger, was die oben angeführte Erklärung auch hier deuten würde.

Von einigem Interesse ist noch die Bemerkung, daß sich die Lösungen des Ferrisulfates hinsichtlich der Hydrolyse völlig verschieden verhalten gegenüber denen des Chlorids und des Perchlorats. Bei ersteren kommt es nämlich nicht zur Bildung kolloider Lösungen des Ferrihydroxyds (bezw. hochmolekularer, löslicher, basischer Salze) sondern zur Ausscheidung unlöslicher, basischer Sulfate. Das Verhalten von 5 Lösungen verschiedener Konzentration (bezogen auf ½ $Fe_2(SO_4)_3 = 1$ mol) ist folgendes:

Lösungen von der Konzentration

1. $c = 0{,}248$ und konzentriertere sind scheinbar beliebig lange haltbar.
2. $c = 0{,}0124$; Lösung setzte nach 3—4 Tagen an den Gefäßwänden gelbe Abscheidungen ab.
3. $c = 0{,}00619$; Lösung trübte sich nach einigen Stunden.
4. $c = 0{,}0025$; Lösung trübte sich nach etwa 20 Minuten (gelbe Abscheidungen in der Flüssigkeit).
5. $c = 0{,}0012$; Lösung trübte sich nach ca. 5 Minuten, sonst wie 4.

Während die konzentrierten Lösungen des Sulfats (etwa bis $c = 0{,}1$, bezogen auf $\frac{Fe_2(SO_4)_3}{2}$ den Absorptionsspektren zufolge mit den Lösungen des Chlorids und Perchlorats vergleichbar sind, kommt es in verdünnten Lösungen mehr oder weniger schnell zur Bildung von basischen Salzen, die aus vorläufig noch nicht bekannten Gründen keine Kolloidbildung zulassen. Nach Abschluß der Dissertation erschien die Arbeit von Jander (Zt. f. anorg. u. allgem. Chemie 193 (1930) 1), die sich u. a. ebenfalls mit der Messung von Absorptionsdaten bei Eisenhydroxyden beschäftigt. Auf Abweichungen von meinen Resultaten wird später einzugehen sein.

6. Hydrolyse des Ferrichlorids.

An dieser Stelle möge in Kürze das Wesentliche über die Hydrolyse des Ferrichlorids dargelegt werden, da ähnliches auch für die anderen Salze des dreiwertigen Eisens zutreffen wird.

Nach den grundlegenden älteren Untersuchungen von Goodwin[48]), Malfitano[49]) und anderen, sind zwei Stufen der Hydrolyse zu unterscheiden.

1. Die erste Stufe ist die momentane Hydrolyse, die sich so abspielt wie bei anderen Salzen schwacher Basen mit starken Säuren, d. h. unmeßbar schnell. Nach Goodwin[50]) verläuft die Reaktion nach der Gleichung[51])

$$FeCl_3 + H_2O = (FeOH)Cl_2 + HCl.$$

Die Konstitution des Reaktionsproduktes kann man auch im Sinne der Formeln (S. 36) als Hydroxosalz ausdrücken.

Nach Heymann[52]) ist das Produkt der momentanen Hydrolyse wesentlich komplizierter; es ist ein Oxychlorid:

$$\left[x\,Fe(OH)_3\right]\begin{matrix}Fe\\Cl_3\end{matrix}$$

von molekulardisperser Beschaffenheit. Es wird angenommen, daß dieses Produkt momentaner Hydrolyse farblos bezw. wenig farbig ist.

2. In verdünnten Lösungen von 0,005 mol. ab setzt die zweite Stufe der Hydrolyse, die zeitliche Hydrolyse, nach Herstellung der betreffenden Verdünnung ein. Die Eigenschaften dieser Lösungen, vor allem die elektrische Leitfähigkeit sowie die Farbe, unterliegen einer allmählichen Veränderung, die schließlich zu einem Gleichgewicht führt. Die Geschwindigkeit, mit der dieses Gleichgewicht erreicht wird, ist von verschiedenen Faktoren wie Konzentration, Temperatur und Anwesenheit fremder Stoffe abhängig.

Über die Natur dieses Produktes der zeitlichen Hydrolyse sind die Ansichten geteilt; sicher ist, daß es kolloider Beschaffenheit ist und durch einen Alterungsvorgang aus dem Reaktionsprodukt der momentanen Hydrolyse hervorgeht. Die Zusammensetzung des Produktes der zeitlichen Hydrolyse ist noch unklar. Nach Heymann[53]) verläuft der Vorgang so, daß aus den Molekülen der primär gebildeten Oxychloride Salzsäure austritt und unter Zusammenlegung Bildung chlorärmerer kolloider Produkte erfolgt.

---

[48]) Zt. f. phys. Chem. 21. 1. (1896).
[49]) G. Malfitano, L. Michel, C. r. 145, 187 (1907).
G. Malfitano, Kollchem. Beihefte 2, 171 (1910/11).
[50]) Zt. f. phys. Chem. 21, 12 (1896).
[51]) S. hierzu N. Bjerrum, Zt. f. phys. Chem. 59, 350 (1907).
[52]) Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 171, 27 (1928).
[53]) E. Heymann, Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 171, 37 (1928).

7. Diskussion der Resultate.

Der ähnliche Verlauf der Kurven der wässrigen Lösungen von Ferrichlorid, Ferriperchlorat und Ferrisulfat im Ultraviolett weist daraufhin, daß wir in den Lösungen dieser Salze analoge Verhältnisse vor uns haben.

Am einfachsten liegen diese in den stark sauren Lösungen des Ferriperchlorates, die augenscheinlich völlig farblos sind, vor. Die Kristalle des Hexahydrats $Fe(ClO_4)_3 . 6\,H_2O$ sind in reinem Zustande durch eine sehr schwache rotviolette Farbe ausgezeichnet, die auch den Ferrisalzen anderer starker Sauerstoffsäuren, wie dem Nitrat, dem Eisenammoniakalaun $NH_4Fe(SO_4)_2 . 12\,H_2O$ und nach meinen Versuchen auch dem Sulfat eigentümlich ist. Durch Zurückdrängung der Hydrolyse ist in den sauren Lösungen des Perchlorates das hydratisierte Ferriion wahrscheinlich als Hexaquojon $[Fe6H_2O]^{\cdots}$ anzunehmen, das auch in den Lösungen anderer Sauerstoffsäuren, wie der Nitrate bei Gegenwart der betreffenden Säure, vorhanden sein dürfte. Die sehr merkwürdige Erscheinung (s. S. 14), daß größere Mengen Perchlorsäure die Absorption des Ferriperchlorats wieder verstärken, kann mit Komplexbildung, etwa der Bildung eines komplexen Anions zusammenhängen, wie $H[Fe(ClO_4)_4]$ oder von analogen Komplexen, die nach Analogien zu einer Erhöhung der Absorption Veranlassung geben. Ähnliche Beobachtungen wurden von Heidbrink[54]) bei dem Perchlorat des zweiwertigen Kupfers und von Skallau[55]) beim Mercuriperchlorat beobachtet. Es ist in diesem Zusammenhange interessant zu registrieren, daß präparative Beobachtungen auf die Existenz fester Komplexe des Ferriperchlorats hinweisen. Wie nämlich Weinland und Ensgraber[56]) fanden, bildet die Überchlorsäure ein Natriumtetraperchlorato-ferriat von der Zusammensetzung

$$[Fe(ClO_4)_4]\,Na . 6\,H_2O,$$

Dieser Komplex scheidet sich in dickplattigen, schwach rosa gefärbten, sehr hygroskopischen Kristallen aus.

Das Hexaquojon des dreiwertigen Eisens zeigt erst bei kurzen Wellen (ca. 250 mμ) Andeutung von Selektivabsorption.

Daß dem intensiv gelben, festen Hexahydrat des Eisenchlorids nicht die Konstitution $[Fe6\,H_2O]Cl_3$ zukommen kann, ist schon

---

[54]) Dissertation Münster 1929.
[55]) Dissertation Münster 1930.
[56]) Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 84, 353 (1914).

von Weinland[57]) gefolgert worden. In dem Chlorid ist das Chlor teilweise in der inneren Sphäre des Komplexes enthalten. Die Konstitution kann durch Formeln wie:

$$\text{I.}\quad \left[\begin{matrix}\text{Fe} & \text{Cl} \\ & 5\,H_2O\end{matrix}\right] Cl_2 \text{ und } \left[\begin{matrix}\text{Fe} & Cl_2 \\ & 4\,H_2O\end{matrix}\right] Cl$$

u. a. ausgedrückt werden.

Schwieriger ist die Frage nach der Konstitution der wässrigen Lösungen der Salze (Ferrichlorid, Ferriperchlorat und Ferrisulfat) zu beantworten. Die auffällige Übereinstimmung in den Spektren weist auf einen ähnlichen Bau hin.

Da bei dem Chlorid ein Hexaquojon ausgeschlossen ist, liegt die Annahme von Komplexen wie

$$\text{II.}\quad \left[\begin{matrix}\text{Fe} & \text{Cl} \\ & 5\,H_2O\end{matrix}\right] Cl_2; \qquad \left[\begin{matrix}\text{Fe} & Cl_2 \\ & 4\,H_2O\end{matrix}\right] Cl$$

und ähnlicher nahe. Die Annahme analoger Salze wie

$$\text{III.}\quad \left[\begin{matrix}\text{Fe} & (ClO_4) \\ & 5\,H_2O\end{matrix}\right] (ClO_4)_2; \quad \left[\begin{matrix}\text{Fe} & (ClO_4)_2 \\ & 4\,H_2O\end{matrix}\right] (ClO_4)$$

ist wegen des Einflusses der Säure (mit gleichem Anion), die zum Hexaquojon führt, nicht sehr wahrscheinlich, obgleich die Existenz der letztgenannten Komplexe III, immerhin möglich ist.

Wahrscheinlich ist bei den Sauerstoffsalzen die Existenz von Hydroxosalzen wie

$$\text{IV.}\quad \left[\begin{matrix}\text{Fe} & \text{OH} \\ & 5\,H_2O\end{matrix}\right] 2(ClO_4); \quad \left[\begin{matrix}\text{Fe} & (OH)_2 \\ & 4\,H_2O\end{matrix}\right] (ClO_4) \text{ bezw.}$$

$$\text{IVa.}\quad \left[\begin{matrix}\text{Fe} & (OH)_2 \\ & 4\,H_2O\end{matrix}\right] \frac{SO_4}{2}$$

und andere, die infolge der Hydrolyse aus den Aquosalzen im Sinne der Auffassung von Werner und Pfeiffer[58]) entstehen:

---

[57]) R. Weinland, Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen (1929).

[58]) S. z. B. P. Pfeiffer, Ber. 40, IV, 4036 (1907).

$$[Fe(OH_2)_6]3(ClO_4) \rightleftharpoons \left[\begin{matrix} & OH \\ Fe & \\ & (OH_2)_5 \end{matrix}\right] 2\,(ClO_4) + HClO_4.$$

Derartige Hydroxosalze, z. B. [FeOH(5 H_2O)]2 Cl dürften auch in den Lösungen des Chlorids vorhanden sein und die ersten Produkte der sogenannten momentanen Hydrolyse des Eisenchlorids, besonders in konzentrierten Lösungen, darstellen[59]).

Die unter II. und IV. bezw. IVa. genannten Komplexe müßten ähnliche Farbe aufweisen.

Chlorid und Perchlorat verhalten sich nun, wie die Versuche Seite 14 und 22 beweisen, insofern prinzipiell verschieden, als überschüssige Säure bei letzterem die Durchlässigkeit vergrößert, bei ersterem verringert. Dieser optische Gegensatz dürfte befriedigend durch folgende Reaktionsschemata V bezw. VI und VIa ausgedrückt werden.

V. $$\left[\begin{matrix} & OH \\ Fe & \\ & 5\,H_2O \end{matrix}\right] 2(ClO_4) + HClO_4 \longrightarrow [Fe6H_2O]\,3(ClO_4) + H_2O$$

VI. $$\left[\begin{matrix} & Cl \\ Fe & \\ & 5\,H_2O \end{matrix}\right] 2\,Cl + HCl \longrightarrow \left[\begin{matrix} & Cl_2 \\ Fe & \\ & 4\,H_2O \end{matrix}\right] Cl + H_2O + HCl$$

VIa. $$\left[\begin{matrix} & Cl_2 \\ Fe & \\ & 4\,H_2O \end{matrix}\right] Cl + HCl \longrightarrow \left[\begin{matrix} & Cl_3 \\ Fe & \\ & 3\,H_2O \end{matrix}\right] + H_2O + HCl$$

VI und VIa werden genügend erklärt durch die dem Halogen innewohnende Tendenz, mit den Metallen zu nicht ionisierbaren Komplexen zusammenzutreten.

Die bei verdünnten und mittelstarken Lösungen des Ferrichlorids durch Salzsäurezusatz entstehende Verschiebung der Absorption nach Rot (Fig. V, Kurve 3) dürfte Reaktionen wie VI und VIa zuzuschreiben sein. Diese sind die Vorstufe zur Bildung anionischer Komplexe, die durch die intensiven und schmalen Banden charakterisiert sind:

---

[59]) E. Heymann faßt das Produkt der momentanen Hydrolyse anders auf (l. c.).

$$\left[\begin{matrix} & Cl_3 \\ Fe & \\ & 3\,H_2O \end{matrix}\right] + HCl = \left[\begin{matrix} & Cl_4 \\ Fe & \\ & 2\,H_2O \end{matrix}\right] H + H_2O \text{ bezw.}$$

$$\left[\begin{matrix} & Cl_3 \\ Fe & \\ & 3\,H_2O \end{matrix}\right] + HCl = \left[\begin{matrix} Fe & Cl_4 \end{matrix}\right] H + 3\,H_2O$$

die jedoch nur in konzentrierten Lösungen beständig sind; es ist bekannt[60]), daß über den festen Komplexen z. B. $FeCl_3 . HCl$, der Dampfdruck des Chlorwasserstoffs sehr beträchtlich ist.

Die Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes in den frisch bereiteten Lösungen des Eisenchlorids hängt vielleicht damit zusammen, daß in diesen Lösungen die momentane Hydrolyse nur bis zu den Hydroxosalzen vorgeschritten ist, deren Farbe mit der der Chlorosalze Ähnlichkeit besitzen:

$$[FeOH(H_2O)_5]\ Cl_2,\ [FeCl(OH_2)_5]\ Cl_2,$$

während in den Lösungen des Perchlorates aus den Hydroxosalzen größere Mengen der stärker farbigen basischen Hydrolyseprodukte gebildet sind, die die Unstimmigkeit des Beer'schen Gesetzes veranlassen.

Über die Natur der durch die zeitliche Hydrolyse gebildeten kolloiden Produkte läßt sich aus den bisher vorliegenden optischen Daten nichts aussagen.

8. Einfache und komplexe Ferrosalze.

Außer den bislang besprochenen Ferrisalzen wurden ferner ein Ferrosalz, Ferrosulfat $FeSO_4 . 7\,H_2O$ und ein komplexes Ferrosalz, Kaliumferrocyanid $K_4[Fe(CN)_6]$ in wässriger Lösung, sowie in Form der Kristalle $K_4[Fe(CN)_6]\ 3\,H_2O$ im Ultra-Violett untersucht.

a) Ferrosulfat.

Ferrosulfat ($FeSO_4 . 7\,H_2O$) liefert bei kleinen Extinktionswerten eine steil verlaufende Kurve, die, verglichen mit den Kurven der Ferrisalze, erheblich durchlässiger ist. Bei $\log \varepsilon = 1{,}2$ (Fig. VIII, Kurve 4) wird die Lösung plötzlich erheblich durchlässiger, und man könnte den flacheren Verlauf der Kurve in diesem Gebiete als eine Bandandeutung erklären. Bei höheren Extinktionen von $\log \varepsilon = 1{,}5$ nimmt die Kurve wieder einen steilen Verlauf an.

---

[60]) H. W. Bakhuis Roozeboom, F. A. H. Schreinemakers, Zt. f. phys. Chem. 15, 588 (1894).

Figur VIII.

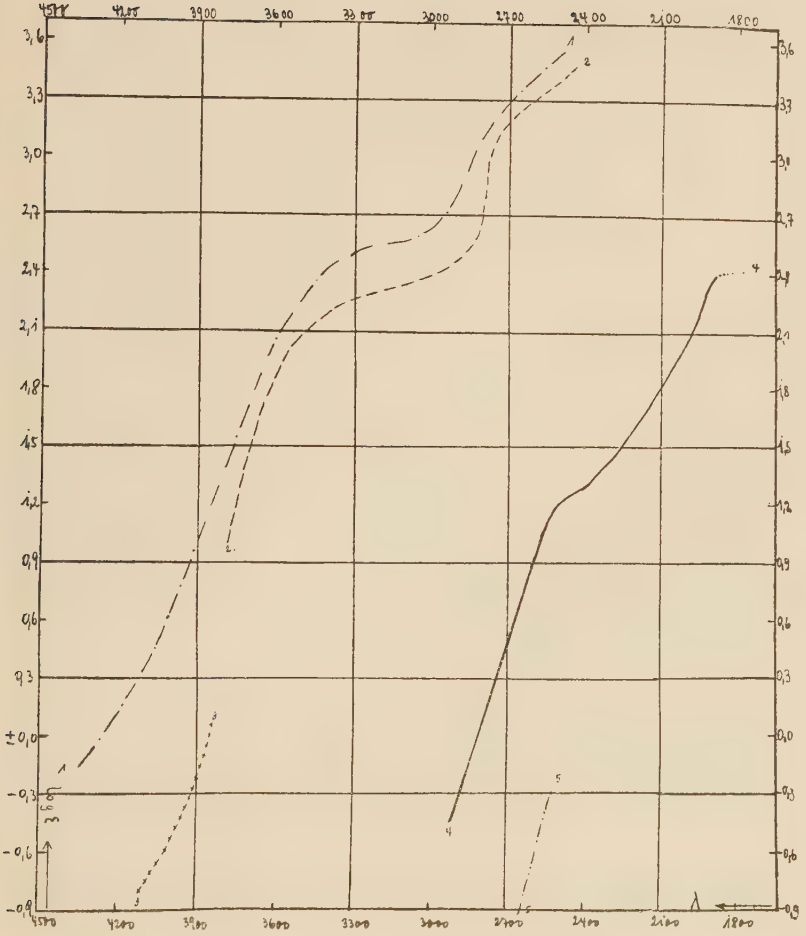
1) $K_4[Fe(CN)_6]$ in H_2O; c = 0,010 13; 0,00820; c = 0,00582; c = 0,000872;

2) $K_4[Fe(CN)_6]$ in H_2O nach Cambi

3) $K_4[Fe(CN)_6]\ 3H_2O$ — Kristallkörner

4) $FeSO_4$ in H_2O c = 0,10428; c = 0,1; c = 0,05;

5) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — Kristallkörner



Nach den von mir ausgeführten Messungen gilt im Ultra-Violett das Beer'sche Gesetz, dessen Gültigkeit Tabelle 6 erläutern möge.

Tabelle 6.

Konz.	Schichtdicke	log ε	λ
c = 0,1 m	1 cm	0,59	2656
"	"	0,79	2633
"	"	1,09	2565
c = 0,01 m	10 cm	0,59	2675
"	"	0,79	2640
"	"	1,09	2560
c = 0,1 m	0,5 cm	1,09	2571
"	"	1,39	2354
c = 0,01 m	5 cm	1,09	2566
"	"	1,39	2356

Byk und Jaffe[61]) fanden für das Ferrosulfat das Beer'sche Gesetz nicht bestätigt. Ihre Messungen sind jedoch nur qualitativer Art.

Heidbrink[62]) beobachtete im hiesigen Institut, daß Kristalle von Kupfersulfat und Nickelsulfat im Ultraviolett bedeutend durchlässiger waren als die entsprechenden Lösungen. Diese auffallende Tatsache veranlaßte mich, ebenfalls den Kristall des Ferrosulfats im Ultraviolett auf seine Absorption hin zu untersuchen. Meine Messungen ergaben eine größere Durchlässigkeit des Kristalls gegenüber der Lösung von annähernd 325 Å. E. Die Kristallkurve verläuft beinahe der Lösungskurve parallel (s. Fig. VIII, Kurve 5). Die Messungen konnten allerdings nur für das langwellige Ultraviolett ausgeführt werden.

b) Kaliumferrocyanid $K_4[Fe(CN)_6] . 3 H_2O$.

Analog dem Ferrosulfat wurde das Kaliumferrocyanid in wässriger Lösung und im festen Zustande im Ultraviolett untersucht. Kurve 1 Figur VIII verläuft geradlinig bis zu log ε = 2,0, wo eine Bandandeutung vorliegt. Bei log ε = 2,7 nimmt die Kurve

[61]) Zt. f. phys. Chem. 68, 356 (1910).

[62]) W. Heidbrink, Diss. Münster 1929, Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 173, 292 (1928.)

ihren geradlinigen Verlauf wieder an. Für die wässrigen Lösungen des Kaliumferrocyanids gilt das Beer'sche Gesetz.

Auszugsweise möge folgende Aufstellung dieses ersichtlich machen.

Tabelle 7.

		log ε	λ
c = 0,09707	d = 0,5 cm	0,89	3928
		0,98	3900
		1,10	3863
		1,40	3784
c = 0,00970	d = 5 cm	0,89	3925
		0,98	3907
		1,10	3866
		1,40	3784

Außer diesen Konzentrationen wurden noch folgende untersucht: c = 0,01013; c = 0,08720; c = 0,00872 und c = 0,000872.

Das Kaliumferrocyanid ist des öfteren Gegenstand optischer Untersuchungen gewesen. Qualitative Arbeiten von Massing[63]) zeigen ebenfalls eine Bandandeutung an derselben Stelle, an der ich sie gefunden habe. Die von Cambi[64]) veröffentlichte Kurve des Kaliumferrocyanids weicht bei Extinktionen von log ε = 1,0 etwa 100 Å. E. zu kürzeren Wellen von meiner Kurve ab, nähert sich dann bei log ε = 1,6 bis auf 45 Å. E., um dann, im Gebiete der Bandandeutung, die er ebenfalls verzeichnet, erheblich durchlässiger zu werden. (S. Figur VIII, Kurve 2.)

Ich benutzte zwei verschiedene Präparate von Merck, die vor und nach der Umkristallisation dieselbe Absorption zeigten.

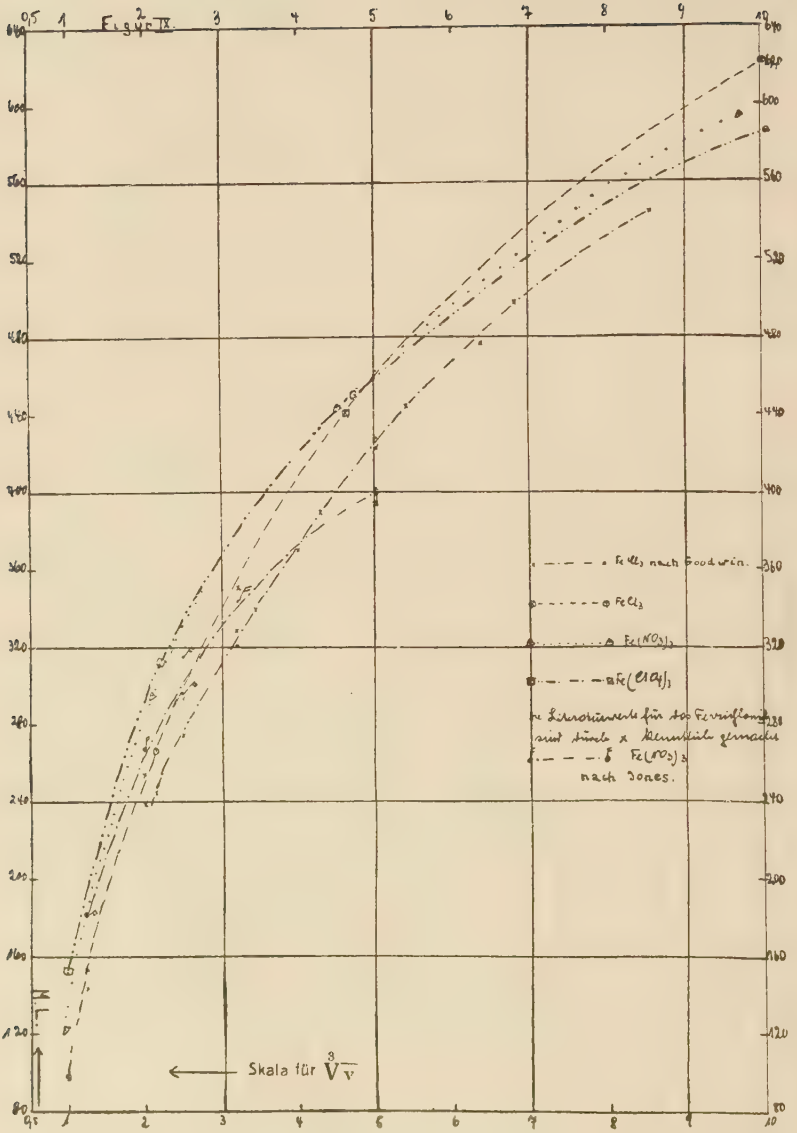
Die Differenz beider Kurven läßt sich vielleicht nach den Angaben von Baudisch[65]) erklären. Er stellte fest, daß Kaliumferrocyanid gegen Licht und Sauerstoff empfindlich ist.

Die Kristalle des Kaliumferrocyanids wurden ebenfalls im Ultra-Violett untersucht. Auch in diesem Falle zeigte sich eine größere Durchlässigkeit der Kristalle gegenüber der Lösung, die, unter Zugrundelegung meiner Kurve, rund 450 Å. E. als größte

[63]) Diss. Münster 1924.

[64]) Atti della R. academia dei Lincei (Roma) Rend. (6); 5. 636—41.

[65]) O. Baudisch, Ber. Bd. 62, 2706 (1929).


Figur IX.
Skala für $\sqrt[3]{v}$
$FeCl_3$ nach Goodwin.
$FeCl_3$
$Fe(NO_3)_3$
$Fe(ClO_4)_3$
nach Jones.

Abweichung liefert. Vergleicht man die Kristallkurve mit der Lösungskurve von C a m b i[66]), so ist die Differenz zwischen den beiden Kurven nicht mehr so bedeutend. Da er aber keine kleineren Extinktionen angibt, ließ sich ein absoluter Wert nicht ermitteln. (S. Kurve 3, Figur VIII.)

Was die Entstehung dieser Unterschiede in der Absorption des Kristalls und der Lösung betrifft, so sei hier auf die früheren Ausführungen verwiesen[67]).

9. Leitfähigkeitsmessungen.

Anhangsweise wurden mit den Präparaten von Ferrichlorid, Ferrinitrat und Ferriperchlorat orientierende Leitfähigkeitsmessungen bei annähernd gleichen Konzentrationen ausgeführt. Auch bei diesen Untersuchungen wurden nur frisch hergestellte Lösungen verwandt. Wegen der notwendigen Temperatureinstellung konnten die Lösungen nicht so frisch gemessen werden, wie es bei den optischen Untersuchungen der Fall war. Dadurch werden die gefundenen Werte in etwa unsicher. Bei den verdünntesten Lösungen ($c = 0{,}001$) kann kein Anspruch auf absolute Genauigkeit gemacht werden, da sich in diesen Lösungen die zeitliche Hydrolyse schon bemerkbar macht.

Die Messung dieser Präparate ist mit Schwierigkeiten verbunden (Hydrolyse), und erklären sie vielleicht die Abweichungen verschiedener eigener Werte von denen der Literatur.

Die gefundenen Differenzen gehen am besten aus dem beigefügten Kurvenblatt IX hervor, auf dem die Literaturwerte miteingetragen sind. Auf den Ordinaten sind die Molekularleitfähigkeiten, auf den Abszissen die $\sqrt[3]{v}$ abgetragen. ($v =$ molekulare Verdünnung in Litern.)

Bei größeren Konzentrationen des Ferrichlorids ($c = 0{,}99879$ und $c = 0{,}09987$) ist Übereinstimmung mit den Werten von J o n e s u n d J a k o b s o n[68]) vorhanden. Recht bedeutende Abweichungen treten dagegen bei geringeren Konzentrationen auf. Von den G o o d w i n'schen[69]) Werten stimmt kein Punkt mit meiner Kurve überein. Da G o o d w i n die Verdünnungen anders bereitete, als

[66]) l. c.

[67]) H. Ley u. W. Heidbrink, Zt. f. anorg u. allgem. Chem. 173, 292 (1928).

[68]) Amer. Ch. Journ. 40, 355 (1908).

[69]) Zt. f. phys. Chem. 21. 5 (1896).

ich das getan habe, ist die Differenz vielleicht auf Versuchsbedingungen zurückzuführen.

Ähnliche Abweichungen fanden sich beim Ferrinitrat, dessen höhere Konzentrationen ($c = 1{,}0$ — $c = 0{,}01$) mit den Jones'schen[70]) Werten gute Übereinstimmung zeigen, während bei größeren Verdünnungen auch hier beträchtliche Abweichungen auftreten.

Kurvenblatt IX zeigt, daß das Ferriperchlorat bei größeren Konzentrationen eine höhere Leitfähigkeit als das Chlorid besitzt, die bei Konzentrationen von $c = 0{,}01$ — $c = 0{,}001$ kleiner als letztere wird. Aus dieser Tatsache kann im Sinne der klassischen Theorie gefolgert werden, daß das Ferriperchlorat bei verhältnismäßig hohen Konzentrationen stärker dissoziiert ist als das Ferrichlorid.

Außerdem sind die verschieden großen Wanderungsgeschwindigkeiten der Anionen (für das Cl' beträgt diese 70,6 Ω^{-1} cm² bei 25°C, für das ClO_4' 61,7 Ω^{-1} cm² [71]) zu berücksichtigen. Das Cl' besitzt die größere Wanderungsgeschwindigkeit, und müßte bei gleicher Dissociation das Ferrichlorid daher eine größere Molekularleitfähigkeit aufweisen als das Perchlorat. Nach meinen Messungen zeigt jedoch das Perchlorat anfänglich (bei hohen Konzentrationen) eine höhere Leitfähigkeit als das Chlorid. Ein vom Ferrichlorid abweichendes Verhalten konnte optisch bereits nachgewiesen werden.

---

[70]) l. c.

[71]) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. II, 1, 675 (1903).

Methodischer Teil.

1. Lösungsmittel.

Wasser: Für die Untersuchung der wässrigen Lösungen wurde das reine destillierte Wasser verwandt. Das zu den Leitfähigkeitsmessungen benutzte Wasser besaß eine Eigenleitfähigkeit von $1{,}5—2{,}5 \times 10^{-6}$ rez. Ohm.

Salzsäure: Aus reiner Schwefel- und Salzsäure entwickelte ich Salzsäuregas und leitete dieses in destilliertes Wasser ein.

Methylalkohol wurde durch gebrannten Marmor entwässert, mit Tierkohle gereinigt und destilliert.

Merck'sche Überchlorsäure mußte vor dem Gebrauch stets destilliert und gut durchlüftet werden (unter Vermeidung von Kork und Gummidichtungen).

Die Lösungsmittel waren optisch weitgehend durchlässig.

2. Präparate.

$Fe(ClO_4)_3 + 6\,H_2O$.[72])

Als Ausgangsprodukt wurde das Eisenammoniumsulfat gewählt. Durch Ammoniak schied ich das Eisen als Ferrihydroxyd ab. Dieses wurde bis zur Sulfat- und Ammoniakfreiheit mit heißem Wasser gewaschen und dann in verdünnter Überchlorsäure, die in geringem Überschuß zugesetzt war, unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Nach erfolgter Einengung der Lösung überließ ich sie in einem Vakuumexsikkator der Kristallisation. Es schieden sich schön hellviolette, nadel- oder auch flächenförmige Kristalle aus. Wurde die Kristallisation durch zu weite Einengung herbeigeführt, so erhielt man einen gelblich weißen Kristallbrei, der kein reines Produkt war. Dieses Präparat habe ich verschiedentlich dargestellt und stets dieselbe Absorption gefunden. Es kristallisiert mit $6\,H_2O$.[73])

[72]) Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 84, 353 (1914).
[73]) Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 84, 367 (1914).

Weiter sei bemerkt, daß es große Schwierigkeiten bereitete, das Ferriperchlorat vollkommen säurefrei zu erhalten, da wegen der in Betracht zu ziehenden Hydrolyse ein Überschuß von Überchlorsäure in der Lösung erforderlich war. Die Eisenbestimmung, sowie die aller $Fe^{\cdots}$-III. Salze wurde gravimetrisch nach der bekannten Methode ausgeführt.

Ferrichlorid $FeCl_3 . 6 H_2O$.

Das von E. Merck-Darmstadt bezogene Salz (pro analysi) wurde analysiert und für rein befunden.

Für die methylalkoholischen Lösungen wurde wasserfreies Ferrichlorid (E. Merck) benötigt, welches vor dem Gebrauch sublimiert wurde.

Hydrolysierte Ferrisalzlösungen.

Diese Lösungen wurden durch Verdünnen der Stammlösung auf $c = 0{,}001$ m hergestellt und 3 Stunden lang in einem Wasserbade von 80°C[74]) erhitzt. Nach dieser Zeit wurden die Lösungen schnell auf Zimmertemperatur abgekühlt und sofort photometriert. Die Lösungen besaßen eine orange-rote Farbe.

Eisenoxydsole.

Die Sole wurden nach der Vorschrift von S o r u m[75]) dargestellt und bei 80°C dialysiert.

Ferrosulfat $FeSO_4 . 7 H_2O$.

Käuflich reines Ferrosulfat wurde nach der Methode von F. F r a e n k e l[76]) umkristallisiert. Das Präparat war frisch dargestellt, ferriionenfrei. (Wegen seiner leichten Oxydierbarkeit siehe Fraenkel[77]). Vor und nach jeder Messung wurde mit Rhodan-ammonium auf Ferriionen geprüft. Vor der Messung war die Lösung, der ich einen Tropfen konz. H_2SO_4 zusetzte, rein; nach derselben ließen sich stets Spuren von Ferri-Ionen nachweisen.

---

[74]) E. Heymann, Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 171, 20 (1928).
[75]) Amer. Ch. Soc. Bd. Mai (1928) 1263—64.
[76]) Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 55, 228 (1907).
[77]) l. c.

Ferrosulfat-Kristalle.

Das umkristallisierte Präparat wurde wieder in Wasser (mit H_2SO_4 schwach angesäuert) gelöst und im Vakuumexsikkator langsam zur Kristallisation gebracht. Die besten der erhaltenen Kristalle wurden gespalten und ohne weitere Behandlung (nur Abtupfen mit Fließpapier) sofort zur Messung benutzt. Die Dicke der Kristalle wurde mit dem Dickenmesser ermittelt. Die Molarextinktionen für die Kristalle berechneten sich aus der Formel $\varepsilon = \frac{k}{c}$; c ergibt sich aus der Dichte des Kristalls und dem Molekulargewicht des wasserhaltigen Salzes[78]) zu 6,79.

Kaliumferrocyanid $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3\,H_2O$.

Dieses Präparat, ebenfalls von E. Merck als reinst bezogen, wurde ohne weiteres zu den Messungen verwandt. Zur Kontrolle der gefundenen Kurve wurde das Präparat noch einmal umkristallisiert. Letzteres zeigte dieselbe Absorption.

Um verhältnismäßig gute Kristalle des Kaliumferrocyanids zu erhalten, stellte man sich eine stark übersättigte Lösung des Salzes in CO_2-freiem Wasser her. In einem Schranke, der stoßfrei aufgestellt war, ließ man die Lösung langsam im Dunkeln verdunsten. Nach einigen Tagen entnahm man der Lösung vorsichtig die ausgeschiedenen Kristalle. Da diese trotz ihres langsamen Wachstums häufig Oberflächenfehler zeigten, konnte man sie in diesem Zustande nicht für optische Messungen verwerten. Um gute, beinahe völlig fehlerfreie Kristalle zu erhalten, spaltete man die erhaltenen Kristalle parallel zur Basis, um einerseits die Oberflächenfehler zu beseitigen, andererseits, um Kristalle kleinerer Schichtdicken zu erhalten. Auf diese Weise erzielte man visuell einwandfreie Kristalle. Die Konzentration des Kristalls berechnete sich zu 4,45.

Salze, mit denen Leitfähigkeitsmessungen ausgeführt wurden.

Die hier benutzten Präparate, Ferrichlorid, Ferriperchlorat und Ferrinitrat wurden vor der Verwendung mehrfach im Vakuumexsikkator umkristallisiert und analysiert. Das Ferrichlorid erwies sich als frei von überschüssiger Säure, während das Ferriperchlorat 0,5% davon enthielt. Beim Ferrinitrat gelang es nicht, den Säureüberschuß tiefer als auf 2% herabzudrücken.

---

[78]) S. auch Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 173, 292 (1928). H. Ley u. W. Heidbrink.

3. Methodik der Messungen.

a) Im Ultra-Violett.

Bezüglich der Methodik der Messungen verweise ich auf eingehende Arbeiten von H. Ley und F. Volbert[79]). Die zu den Messungen benutzten Drahtnetze besaßen folgende Extinktionswerte:

	IV.	III.	II.	I.
log ε =	0,56820-1	0,72865-1	0,98677-1	0,08705

Während der Dauer vorliegender Arbeit mußten die Extinktionswerte neu bestimmt werden und änderten sich in:

	IV.	III.	II.	I.
log ε =	0,57934-1	0,66279-1	0,78963-1	0,08705

Alle Präparate, die an der Luft Wasser anzogen, wurden annähernd abgewogen, in Wasser gelöst und dann analysiert.

Zu den Messungen benutzte ich die von Schmidt und Haensch gelieferten Küvetten. Für neutrale Lösungen, sowie für kleine Schichtdicken wurden Schraubgefäße benutzt[80]). Unterhalb 0,1 mm arbeitete ich mit Zeiß'schen Quarzküvetten[81]) von 100, 50, 16, 9 und 4 μ. Ein kondensierter Funke zwischen Eisen- und Nickelelektroden diente als Lichtquelle.

Ich bediente mich zur Ausführung dieser Messungen des Steinheil'schen[82]) Spektrographen. Im kurzwelligen Ultra-Violett benutzte ich einen Spektrographen von Leiß[83]).

Zur Verwendung kamen ausschließlich Hauff-Extra-Rapid-Platten von 17° Scheiner. Ihre Auswertung geschah mit Hilfe des Komparators von Heele-Berlin[84]). Die Platten wurden gleichmäßig mit Rodinal entwickelt.

---

[79]) H. Ley u. F. Volbert, Zt. f. wiss. Photogr. 23, 41 (1924), s. a. J. Bielecki u. V. Henri, Ber. 45, II, 2820 (1912), Ber. 46, II, 1306 (1913); Phys. Zt. 14, I, 515 (1913), Zt. f. wiss. Photogr. 22, 125 (1923).

[80]) Zschacke, Diss. Münster 1922.

[81]) H. Ley u. F. Volbert, Ber. 59, II, 2120 (1926) (Ihre Handhabung).

[82]) H. Ley, Farbe u. Konstitution s. 215 (1911).

[83]) H. Ley u. B. Arends, Zt. f. phys. Chem. B. 4, 3, 237 (1929).

[84]) H. Ley u. F. Volbert, Zt. f. phys. Chem. 130, 308 (Einzelheiten über die Auswertung der Platten) (1927).

b) Im Sichtbaren.

Die Messungen im Sichtbaren sind mit Hilfe des König-Martens'schen Spektralphotometers ausgeführt worden[85]). Als Lichtquelle diente eine Quecksilberlampe, sowie zeitweise eine Nernstlampe. Es wurde mit möglichst engem Spalt gearbeitet, damit man eine Gewähr für möglichst homogenes Licht hatte. Zu den Messungen benutzte ich die von Grünbaum[86]) angegebenen Gefäße. Ihre Länge betrug 12,5 und 2 cm. Um kleinere Schichtdicken messen zu können, wurden Schultz'sche Körper von $d = 1$ cm und $d = 1{,}9$ cm eingelegt, so daß Schichtdicken bis zu 1 mm zugänglich waren.

Zu den photographischen Messungen im Sichtbaren benutzte ich den von Schmidt u. Haensch-Berlin gelieferten Spektrographen. Für diese Messungen verwandte ich panchromatische Ilford Platten, die mit Metol-Hydrochinonentwickler entwickelt wurden. Als Vergleichsspektrum dienten die Wasserstofflinien. Auch diese Platten wurden am Heele'schen[87]) Komparator ausgewertet.

c) Leitfähigkeitsmessungen.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit der Methode von Kohlrausch ausgeführt. Der Meßdraht der Walzenbrücke war genau korrigiert. Zur Ausführung der Messungen standen mir 2 verschiedene Leitfähigkeitsgefäße zur Verfügung. Für die verdünnteren Lösungen, $c = 0{,}01$ — $c = 0{,}001$, wurde das Cantor'sche Gefäß benutzt, dessen Widerstandskapazität

$$C = 0{,}30303$$

war. Zur Untersuchung der Lösungen $c = 1{,}0$ — $c = 0{,}01$ diente mir ein cylindrisches Leitfähigkeitsgefäß, in das die Elektroden hineingehängt wurden. Seine Widerstandskapazität betrug $C = 2{,}3243$.

Jede Messung wurde mindestens einmal kontrolliert. Ferner ist noch zu bemerken, daß die Elektroden so tief in die Lösung gehängt wurden, daß das im Glase angebrachte Loch noch eben mit Flüssigkeit bedeckt war. Die Temperatur des Thermostaten war konstant 25°C.

---

[85]) F. F. Martens u. F. Grünbaum, Ann. d. Phys. 12, 984 (1903).

[86]) l. c.

[87]) l. c

Eigene Leitfähigkeits-Resultate.

Tabelle 8.

$FeCl_3$. 25°.

c	V	M. L. (Mittel)
0,99879	1	94,77
0,099879	10	266,87
0,0099879	100	441,11
0,00099879	1001	622,18
0,99879	1	94,80
0,099879	10	266,87
0,009987	100	441,79
0,000998	1001	610,28
0,98118	1,019	98,03
0,098118	10,19	270,68
0,00981	101,9	446,90
0,00098	1019	624,15

Tabelle 9.

$Fe(NO_3)_3$. 25°.

c	V	M. L. (Mittel)
1,0887	0,9185	122,44
0,10887	9,185	295,60
0,01088	91,85	443,75
0,00108	918,5	594,07
1,0887	0,9185	122,44
0,10887	9,185	295,60
0,01088	91,85	443,75
0,00108	918,5	593,35

Tabelle 10.

$Fe(ClO_4)_3$. 25°.

c	V	M. L. Mittel
0,9511	1,051	151,90
0,09511	10,51	312,94
0,00951	105,1	450,64
0,00095	1051	588,77
0,9511	1,051	151,75
0,09511	10,51	312,88
0,00951	105,1	450,04
0,00095	1051	586,34

C. Zusammenfassung.

Aus der Absorption der Lösungen des Ferriperchlorats bei Gegenwart von Perchlorsäure wurde die Ionenabsorption des Ferrijons im Ultraviolett abgeleitet. Bei extremem Überschuß an Säure erleidet die Absorption eine Verstärkung, die auf Komplexe des Ferriperchlorats mit Perchlorsäure schließen läßt. Ferrijon scheint erst im langwelligen Ultra-Violett selektiv zu absorbieren.

In rein wässriger Lösung absorbiert Ferriperchlorat schon im langwelligen Ultra-Violett selektiv und zwar hat die Extinktionskurve des Perchlorats Ähnlichkeit mit der des Chlorids und Sulfats, woraus auf ähnliche Konstitution im Sinne der Koordinationslehre geschlossen wurde.

Das Gesetz von B e e r gilt für Ferriperchlorat im Sichtbaren, jedoch nicht im Ultra-Violett.

Ferrichloridlösungen in Wasser und Methylalkohol gehorchen in mittleren Konzentrationen dem B e e r'schen Gesetz im Sichtbaren und Ultra-Violett.

In konzentrierten salzsauren Lösungen des Ferrichlorids treten im sichtbaren Gebiet schmale Banden auf, die in rein wässriger Lösung nicht vorhanden, und die dem Komplex $[FeCl_4]'$ eigentümlich sind.

Die Absorption der aus Ferrichlorid und Ferriperchlorat auf verschiedenen Wegen dargestellten Sole von Ferrihydroxyd ist gemessen. Die durch Hydrolyse verdünnter Lösungen aus Chlorid und Perchlorat dargestellten Sole zeigen einen ähnlichen und sehr flachen Verlauf der Absorptionskurven bei wesentlich vergrößerten Extinktionswerten (im Vergleich zu den nicht hydrolysierten Lösungen).

Ferrojon (gemessen an Ferrosulfatlösungen) absorbiert geringer als Ferrijon.

Die Kristalle des Ferrosulfates und Kaliumferrocyanides sind im Ultraviolett bedeutend durchlässiger als die Lösungen bei gleicher Konzentration.

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Ley

möchte ich an dieser Stelle danken für das rege Interesse an dem Zustandekommen dieser Arbeit und für seine stets bereitwillige Unterstützung.

Lebenslauf.

Am 28. September 1902 wurde ich, Heinrich Dieckmann, als Sohn des Malermeisters Heinrich Dieckmann in Münster i. W. geboren. Nach 4jährigem Besuche der Volksschule kam ich auf die städtische Oberrealschule in Münster. 1922 bestand ich die Reifeprüfung. Ostern 1922 begann ich mit dem Studium der Chemie, Physik und Geologie an der Westf. Wilhelms-Universität. 1925 bestand ich das erste, 1927 das zweite Verbandsexamen. Unter Leitung des Herrn Prof. Dr. H. Ley fertigte ich die vorliegende Arbeit an.